

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

EDUARDO PEREIRA

**INVESTIGAÇÃO E MONITORAMENTO DO ATAQUE POR SULFATOS DE
ORIGEM INTERNA EM CONCRETOS NAS PRIMEIRAS IDADES**

**CURITIBA
2015**

EDUARDO PEREIRA

**INVESTIGAÇÃO E MONITORAMENTO DO ATAQUE POR SULFATOS DE
ORIGEM INTERNA EM CONCRETOS NAS PRIMEIRAS IDADES**

**Tese apresentada como requisito parcial à
obtenção de grau de Doutor. Área de
concentração em Engenharia e Ciência dos
Materiais. Programa de Pós-Graduação em
Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE.
Setor de Tecnologia, Universidade Federal do
Paraná.**

Orientador: Prof. Dr. Kleber Franke Portella.

**CURITIBA
2015**

P436i

Pereira, Eduardo

Investigação e monitoramento do ataque por sulfatos de origem interna em concretos nas primeiras idades/ Eduardo Pereira. – Curitiba, 2015.
139 f. : il. color. ; 30 cm.

Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE, 2015.

Orientador: Kleber Franke Portella .

Bibliografia: p. 131-139.

1. Concreto. 2. Sulfatos. 3. Oxidação. I. Universidade Federal do Paraná.
II.Portella, Kleber Franke. III. Título.

CDD: 624.1834





UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais
Setor de Tecnologia


RELATÓRIO DE DEFESA DE TESE DE DOUTORADO

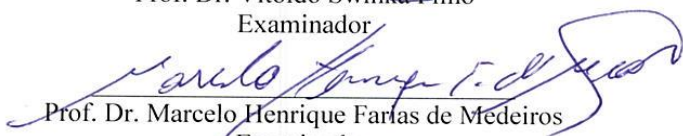
Aos dezesesseis dias do mês de dezembro de 2015, no Auditório do CESEC - no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pela Prof.^a Dr.^a Ana Sofia C. M. de Oliveira, coordenadora do PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, a Banca Examinadora para a septuagésima nona defesa de tese de doutorado na área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais. Estiveram presentes no ato, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, foi constituída pelos professores doutores: Kleber Franke Portella (UFPR), Vitoldo Swinka Filho (UFPR), Luiz Alkimin de Lacerda (UFPR), Marcelo Henrique Farias de Medeiros (UFPR), Sidnei Antonio Pianaro (UEPG), Adilson Luiz Chinelatto (UEPG). Às 14:00 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando o candidato **EDUARDO PEREIRA** a fazer a apresentação da tese de doutorado intitulada **“INVESTIGAÇÃO E MONITORAMENTO DO ATAQUE POR SULFATOS DE ORIGEM INTERNA EM CONCRETOS NAS PRIMEIRAS IDADES”**. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a tese e a arguição, a banca decidiu pela APROVAÇÃO do candidato. (de acordo com a determinação dos artigos 68 e 69 da resolução 65/09 de 09.11.2009).

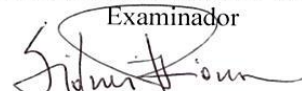
Curitiba, 16 de dezembro de 2015.

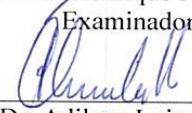

Prof. Dr. Kleber Franke Portella
Orientador



Prof. Dr. Vitoldo Swinka Filho
Examinador


Prof. Dr. Luiz Alkimin de Lacerda
Examinador


Prof. Dr. Marcelo Henrique Farias de Medeiros
Examinador


Prof. Dr. Sidnei Antonio Pianaro
Examinador


Prof. Dr. Adilson Luiz Chinelatto
Examinador


Prof.ª Dr.ª Ana Sofia C. M. d'Oliveira
Coordenadora do PIPE

Dedico aos meus pais Valdir Rodrigues Pereira e Lucia Aparecida Pereira pelo apoio em todas as etapas deste trabalho e pelos ensinamentos de vida e ao Gabriel Ferreira Barcelos, pelo companheirismo e atenção dedicados durante todo o período de execução do trabalho.

AGRADECIMENTOS

Um agradecimento especial ao professor Dr. Kleber Franke Portella que orientou este trabalho de maneira muito presente e sempre disposto a compartilhar o conhecimento científico.

A Mariana D. G. P. Bragança pela disponibilidade durante a pesquisa e por seu apoio técnico científico.

Aos alunos de iniciação científica que ajudaram em todas as fases de execução deste trabalho: Fernanda Brekailo, Henrique Vieira, Ígor Pinkoski, Tassiane Oliveira e Lucas Maier. Um agradecimento especial ao último pela parceria ao longo de todo o trabalho experimental e pelas longas conversas.

À infraestrutura e apoio em recursos humanos e financiamento à COPEL GeT projeto P&D 6491-0301/2013, à ANEEL, ao CNPq Lei 8010/90, principalmente a LI 14/344508-1 DI 14/2190047-7.

Aos institutos LACTEC, Universidade Federal do Paraná – PIPE/UFPR e PPGECC/UFPR e a Universidade Estadual de Ponta Grossa – UEPG, em especial ao C- LABMU/ UEPG.

Ao apoio das empresas Cimentos Itambé, Concrebrás, Carbonífera do Cambuí, Pré-fabricados JUNÇÃO.

Aos meus amigos pelo apoio. Em especial ao Marcelo Medeiros, Dominique Giordano, Juarez Hoppe e Luiz Carlos Godoy.

Aos colegas de trabalho e alunos do curso de Engenharia Civil da UEPG pela compreensão e apoio.

"Quem conheceu a alegria da compreensão conquistou um amigo infalível para a vida. O pensar é para o homem, o que é voar para os pássaros. Não toma como exemplo a galinha quando podes ser uma cotovia" (Albert Einstein).

RESUMO

O ataque por sulfatos de origem interna é um dos mecanismos de degradação mais agressivo ao concreto, uma vez que o sulfeto encontra-se presente disperso no interior do material. Baseado nisto, o objetivo deste trabalho foi avaliar o comportamento de concretos contendo pirita em sua composição submetidos ao ataque por sulfatos de origem interna nas primeiras idades. O programa experimental foi dividido em três etapas: (i) caracterização da reatividade dos agregados; (ii) ensaios acelerados e envelhecimento natural em prismas de argamassa e; (iii) investigação do comportamento, em ambiente natural, de corpos de prova de concretos com pirita. As análises petrográfica foram eficientes na identificação da presença de sulfetos. Nos ensaios de drenagem ácida, o parâmetro condutividade tem menor variabilidade do que o parâmetro pH, sendo o mais indicado na caracterização da geração de acidez dos agregados. O ensaio acelerado de barras em solução de H_2O_2 mostrou-se viável na diferenciação entre os diferentes teores de pirita na composição da argamassa, sendo na condição de imersão em solução com concentração de 10%, sem ciclos de molhagem e secagem, a configuração que apresentou os resultados mais adequados para obtenção de expansões. Nas barras de envelhecimento natural foi possível verificar já aos 42 dias a presença de etringita na microestrutura e manchas de ferrugem na superfície das barras. A partir de 90 dias houve a predominância de cristais de gipsita nas argamassas contendo sulfetos. No monitoramento de corpos de prova cilíndricos de concreto, as propriedades mecânicas dos concretos não apresentaram variações significativas, sendo possível, no entanto, identificar comportamento diferenciado nos concretos contendo sulfetos. A resistência à tração dos concretos contendo sulfetos não apresentou alterações, mantendo-se constante em todas as idades analisadas. Comportamento similar observou-se no módulo de elasticidade dinâmico obtido por meio de análises com ultrassom. Nesta etapa ainda não foi possível verificar indícios de fissuração nos concretos. Macroscopicamente o concreto contendo 5% de pirita apresentou manchas de ferrugem em sua superfície e nas análises de FEG SEM aos 240 dias houve a predominância de cristais de gipsita na microestrutura.

Palavras Chave: Concreto; Ataque interno por sulfatos; Pirita; Oxidação.

ABSTRACT

The internal attack by sulfates is the most aggressive degradation processes to the concrete, since the sulphide aggregate is present dispersed inside the material. Based on this, the aim of this study was to evaluate the behavior of concrete containing pyrite in the composition submitted to internal attack by sulfates in the early ages. The experimental program was divided into three stages: (i) characterization of the reactivity of the sulphide aggregates; (ii) accelerated test and natural aging of mortar prisms and; (iii) investigation of the behavior in natural environment of concrete specimens with added sulphide aggregates. The petrographic analyzes were efficient in identifying the presence of sulphide compounds. In the acid drainage test, conductivity parameter has less variability than pH parameter, being the most suitable for the characterization of the aggregates acid generation. The accelerated test for H_2O_2 solution proved to be feasible in distinction among the different pyrite content in the composition of the mortar. The immersion condition in solution of H_2O_2 with concentration of 10% without wetting and drying cycles was the setting that presented the most appropriate results for the parameter expansion. In the natural aging of mortar bars was verified already at 42 days the presence of ettringite in the microstructure and rust stains on the surface of the bars. After 90 days, there was a predominance of gypsum in mortars containing sulphides in its composition. Monitoring of cylindrical specimens of concrete, the mechanical properties of concrete was not differ significantly, being possible, however, to identify different behavior on concrete containing sulfides. The tensile strength of concrete containing sulfides shows no changes, remaining constant in all analyzed ages. Similar behavior was observed in the dynamic modulus of elasticity obtained through analysis with ultrasound. At this stage, it was not yet possible to see evidence of cracking in the concrete. Macroscopically, the concrete containing 5% of pyrite showed rust stains on its surface and the FEG SEM analysis, 240 days, there was a predominance of gypsum in the microstructure.

Keywords: Concrete; Internal attack by sulfates; Pyrite; Oxidation.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Dissulfeto de ferro: (a) cristais de pirita em folhelho; (b) cristais cúbicos de pirita e; (c) pirita intercalada com material orgânico.....	26
Figura 2: Morfologia típica de cristais formados na pasta de cimento hidratado: (a) etringita (FREITAS <i>et al.</i> , 2009); (b) gipsita (ZHOU <i>et al.</i> , 2015).	32
Figura 3: Mecanismo de degradação do concreto contendo sulfeto reativo: (a) concreto com sulfeto; (b) oxidação do sulfeto; (c) propagação de microfissuras; (d) reação do sulfato com compostos do cimento; (e) propagação de fissuras devido à formação dos compostos; (f) formação de compostos sobre as novas fissuras formadas.....	34
Figura 4: Fases do planejamento experimental da produção de corpos de prova e dos procedimentos de ensaios.	42
Figura 5: Coluna de lixiviação do procedimento de drenagem ácida dinâmico proposto por Summers e Bonelli (1997), sendo: (a) esquema de ensaio; (b) ensaio em execução.	46
Figura 6: Ensaio de simulação da ação da água da chuva por meio de um Extrator Soxhlet, conforme proposto por Hornberger e Brady (1998), sendo: (a) esquema de ensaio; (b) ensaio em execução.	47
Figura 7: Pórtico com relógio comparador para as leituras de variação linear em barras de argamassa: (a) com barra padrão de calibração e, (b) com barra de argamassa.....	49
Figura 8: Barras de argamassas em envelhecimento natural expostas em ambiente externo...	50
Figura 9: Curva de distribuição granulométrica do agregado graúdo, conforme NBR 7211 (ABNT, 2009) e limites da zona granulométrica d/D (menor/ maior dimensão do agregado graúdo).....	55
Figura 10: Composição mineralógica do agregado graúdo obtidos por XRD.	55
Figura 11: Curva de distribuição granulométrica dos agregados miúdos, conforme NBR 7211 (ABNT, 2009).....	56
Figura 12: Composição mineralógica dos agregados miúdos obtidos por XRD: (a) Agregado Pedreira e; (b) Agregado de Referência.	58
Figura 13: Composição mineralógica da pirita obtida por XRD.....	59
Figura 14: Caracterização por termogravimetria do material contendo pirita.....	60
Figura 15: Lâmina petrográfica de agregado Pedreira: (a) microfenocristais prismáticos de plagioclásio (labradorita) envolvidos pela matriz subofítica; (b) detalhe do intercrescimento mirmequítico no contato com os cristais de plagioclásio.	61
Figura 16: Lâmina petrográfica de agregado Pedreira: (a) cristais de plagioclásio exibindo borda com intercrescimento mirmequítico; (b) mineral opaco sobrecrecido em pseudomorfo de piroxênio (augita) cloritizado.	62
Figura 17. Fotomicrográfica de amostra da pirita: (a) fragmentos vegetais com estrutura bem preservada, realçada por material opaco (matéria orgânica), com interior substituído por carbonato micrítico. (b) contato entre um nível formado por minerais opacos (sulfetos) (porção inferior da foto) com níveis formados por fragmentos vegetais ou macerais (porção superior da foto).	64

Figura 18. Imagens em microscópio óptico das amostras de dissulfeto de ferro com presença de material carbonático, sendo detalhado em: a) presença de carvão; b) superfície de fratura; c) cristais com hábito cubico; e com d) hábito octaédrico.	65
Figura 19: Expansão de barras de argamassa para avaliação da reatividade álcali-agregado conforme NBR 15577-5 (ABNT, 2008): Análise da influência do teor de pirita em substituição à areia artificial.	66
Figura 20: Análise morfológica, por FEG-SEM da pirita, sendo: (a) mineral à base de pirita retirada da câmara seca (ampliação de 100x); e (b) a mesma amostra, porém, outra região de análise com ampliação de 100x, exposta por 90 dias em condições ambientais controladas ($T = (22 \pm 2)^\circ\text{C}$ e de UR >50%).	67
Figura 21: Micrografias apresentadas por FEG-SEM da superfície da pirita oxidada: (a) presença de produtos de oxidação e; (b) detalhe indicando presença de aglomerados e compostos de forma acicular.	68
Figura 22: Imagens, por FEG-SEM, dos produtos formados pela oxidação superficial da pirita em ambiente controlado ($22 \pm 2^\circ\text{C}$ e de UR >50%): (a) com ampliação de 2000 vezes; (b) com ampliação de 4000 vezes e; (c) com ampliação de 1000 vezes.	69
Figura 23: Micrografias, obtidas por FEG-SEM, dos produtos de oxidação da pirita com morfologia acicular.	70
Figura 24: Imagens micrográficas, por FEG-SEM de uma das amostras de pirita após sua oxidação com peróxido de hidrogênio (H_2O_2): (a) micrografia dos cristais formados pelo processo de oxidação; (b) interface com grânulos de óxidos e sais formados; (c) superfície cúbica da pirita com óxidos e sais cristalizados; e (d) detalhes dos subprodutos resultantes do processo de oxidação.	71
Figura 25: pH das amostras obtidos por meio do teste de geração líquida de ácido ou pH NAG para as diferentes amostras de agregado com pirita e para o agregado Pedreira.	72
Figura 26: Amostras de agregados com diferentes teores de pirita oxidados em peróxido de hidrogênio.	73
Figura 27: Variação do pH das amostras com diferentes teores de pirita e para o agregado Pedreira em relação ao tempo para o ensaio de determinação do pH em pasta com tempo estendido.	74
Figura 28: Drenagem ácida em coluna de lixiviação: pH x Tempo de análise.	75
Figura 29: Variação de pH das amostras em ensaio de drenagem ácida em coluna de lixiviação: pH x Tempo de análise após 40 dias.	75
Figura 30: Condutividade elétrica das amostras em ensaio de drenagem ácida em coluna de lixiviação: Condutividade elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$) x Tempo de análise.	77
Figura 31: pH das amostras após ensaio em extrator Soxhlet.	78
Figura 32: Condutividade elétrica das amostras após ensaio em extrator Soxhlet.	78
Figura 33: Variação dimensional de barras de argamassa, com diferentes teores de pirita em substituição à areia, submetidas ao envelhecimento natural.	81
Figura 34: Gráfico com múltiplos eixos com resultados de variação dimensional de barras de argamassa, com diferentes teores de pirita em substituição à areia, submetidas ao envelhecimento natural.	82

Figura 35: Microscopias das barras de argamassa aos 42 dias, com detalhamento para a (a) microfissuração da pasta e na região de interface pirita/ pasta, e (b) dos produtos formados na pasta cimentícia na região de interface.	84
Figura 36: Barras de argamassa aos 42 dias de exposição natural: (a) com adição de 10%, em massa, de pirita e; (b) com adição de 5%, em massa, de pirita.	85
Figura 37: Microestrutura de argamassa com adição de 10% de pirita aos 42 dias de exposição natural, evidenciando a presença de cristais aciculares de etringita.	85
Figura 38: Micrografias, por FEG SEM das barras de argamassa aos 90 dias: (a) microfissuração da pasta; (b) gipsita formada na superfície.	86
Figura 39: Microscopias das barras de argamassa aos 90 dias com destaque a formação de compostos a base de enxofre e ferro.	87
Figura 40: Microscopias das barras de argamassa aos 90 dias com destaque a formação de compostos a base de enxofre e cálcio: (a) em poro da argamassa e; (b) em superfície de fratura na região de interface pasta agregado.	88
Figura 41: Barras de argamassa com diferentes teores de pirita, aos 360 dias de exposição natural.	89
Figura 42: Barras de argamassa com 5% de pirita aos 360 dias de exposição natural.	89
Figura 43: Configuração típica do processo de fissuração e oxidação em barras de argamassa com pirita aos 360 dias de exposição natural.	90
Figura 44: Microestrutura da argamassa contendo pirita em sua composição aos 360 dias de envelhecimento natural: (a) Cristais de gipsita dispersos na superfície da argamassa; (b) microfissuração em região próxima a formação de cristais e; (c) gipsita em placa com forma bem definida.	91
Figura 45: Expansão relativa resultante das argamassas, com diferentes teores de pirita em substituição à areia, em ensaio acelerado conforme NBR 13583: 2014.	92
Figura 46: Barras de argamassa contendo pirita após ensaio acelerado conforme NBR 13583: 2014 aos 35 dias.	94
Figura 47: Expansão média das barras em ensaio acelerado conforme NBR 13583 (ABNT, 2014) curadas em água saturada com cal.	95
Figura 48: Cristais identificados por XRD das barras de referência em ensaio acelerado conforme NBR 13583 (ABNT, 2014): (a) antes de imersão em solução; (b) curadas em água saturada com cal e, (c) expostas à solução agressiva de sulfato de sódio.	96
Figura 49: Espectro de EDS da interface agregado sulfetado e argamassa de amostras fraturadas após ensaio acelerado em solução de água saturada com cal.	97
Figura 50: Variação linear de argamassas em ensaio acelerado imersas em peróxido de hidrogênio com concentração de 5%.	98
Figura 51: Barras de argamassa com adição de 10%, em massa, de pirita, imersas em solução de peróxido de hidrogênio.	99
Figura 52: Solução de peróxido de hidrogênio e produto lixiviado das barras de argamassa após imersão.	99
Figura 53: Variação linear de argamassas em ensaio acelerado imersas em peróxido de hidrogênio com concentração de 5% sem substituição da solução.	100

Figura 54: Variação linear de argamassas em ensaio acelerado imersas em peróxido de hidrogênio com concentração de 10% e tempo estendido.....	101
Figura 55: Barras de argamassas após ensaio acelerado em peróxido de hidrogênio com concentração, em volume, de 10%.	102
Figura 56: Resistência média à compressão dos concretos aos 28, 120, 240 e 360 dias de envelhecimento natural.....	104
Figura 57: Micrografia de poro do concreto com adição de 5% de pirita aos 240 dias.	106
Figura 58: Produtos da oxidação da pirita em superfície de corpos de prova de concreto: (a) aos 120 dias e; (b) aos 360 dias.	108
Figura 59: Resistência média à tração por compressão diametral dos corpos de prova de concretos aos 28, 120, 240 e 360 dias.	109
Figura 60: Micrografias por FEG SEM de concretos com adição de 5%, em massa, de pirita aos 240 dias.....	110
Figura 61: Micrografias em FEG SEM de concretos com adição de 5%, em massa, de pirita aos 240 dias, indicando (a) e (b) presença de cristais em forma de rosetas, (c) cristais em forma de rosáceas e; (d) Espectro de EDS dos cristais.	111
Figura 62: Rosa do deserto – mineral de gipsita.	112
Figura 63: Formação de gipsita (“rosas do concreto”) em concreto contendo 5% de adição de pirita.....	112
Figura 64: Micrografias apresentadas por FEG SEM do concreto contendo 5%, em massa, de pirita, aos 360 dias.....	113
Figura 65: Espectros Raman dos concretos aos 28, 120 e 240 dias: (a) com 5%, em massa, de pirita e; (b) com agregado Pedreira.	114
Figura 66: Corpos de prova de concreto após secção e aspersão de indicador de pH – fenolftaleína, aos 240 dias de envelhecimento.	115
Figura 67: Espectros Raman dos concretos com agregado Pedreira aos 240 dias.	115
Figura 68: Módulo de elasticidade estático dos concretos aos 28, 120, 240 e 360 dias.....	116
Figura 69: Módulo de elasticidade dinâmico dos concretos aos 28, 120, 240 e 360 dias.....	117
Figura 70: Velocidade de propagação de ultrassom em corpos de prova cilíndricos de concretos durante 360 dias.....	118
Figura 71: Micrografias do concreto com agregado Pedreira aos 240 dias.....	120
Figura 72: Micrografias do concreto com agregado Pedreira aos 240 dias: (a) vazios sobre a superfície de ruptura; (b) ampliação da região indicando formação de gel de RAA.	120
Figura 73: Espectros de EDS da micrografia do concreto com agregado Pedreira aos 240 dias, referente a Figura 72b.....	120
Figura 74: Micrografias do concreto com agregado Pedreira aos 240 dias, indicando (a) superfícies gretadas e (b) preenchimento de contorno de grãos e crescimento de gel. ..	121
Figura 75: Espectros de EDS da micrografia do concreto com agregado Pedreira aos 240 dias, referente a Figura 74b.....	121
Figura 76: Evolução microestrutural no concreto com agregado Pedreira.	122

Figura 77: Absorção por capilaridade dos concretos aos 28, 120, 240 e 360 dias: (a) agregado Pedreira; (b) 5% de pirita; (c) referência.	123
---	-----

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Configurações de ensaio de expansão em barras de argamassa de cimento Portland CII-F 32.	48
Tabela 2: Informações relativas do concreto no estado fresco durante o processo de moldagem dos corpos de prova com o traço padrão.	51
Tabela 3: Caracterização físico química do cimento CII-F-32 (ITAMBÉ. 2014).	54
Tabela 4: Caracterização física do agregado graúdo.	54
Tabela 5: Caracterização química do agregado graúdo por fluorescências de raios X.	55
Tabela 6: Composição mineralógica total, em porcentagem, do agregado graúdo, obtida por análise petrográfica.	56
Tabela 7: Caracterização física dos agregados miúdos.	57
Tabela 8: Compostos identificados por fluorescências de raios X dos agregados miúdos.	57
Tabela 9: Minerais identificados por difração de raios X dos agregados miúdos.	57
Tabela 10: Composição mineralógica total, em porcentagem, do agregado Pedreira, obtida por análise petrográfica.	58
Tabela 11: Caracterização química da pirita por XRF.	59
Tabela 12: Sais, cloretos e sulfatos solúveis em agregados miúdos.	60
Tabela 13: Análise petrográfica do agregado utilizado no concreto (ABNT NBR 7389-2). ...	63
Tabela 14: Composição mineralógica da pirita por análise petrográfica.	63
Tabela 15: Composição química dos compostos de oxidação da pirita, ilustrados na Figura 20, obtidos por EDS.	69
Tabela 16: pH das amostras nos ensaios de drenagem ácida.	79
Tabela 17: Condutividade elétrica das amostras nos ensaios de drenagem ácida.	79
Tabela 18: Análise química elementar dos compostos na pasta de cimento aos 42 dias, obtidos por EDS	86
Tabela 19: Análise química elementar dos compostos na pasta de cimento aos 42 dias, obtidos por EDS.	87
Tabela 20: Porosidade das barras de argamassa, antes e após ensaio acelerado por sulfatos conforme NBR 13583: 2014.	93
Tabela 21: Composição química por fluorescências de raios X das argamassas com adição de referência e com adição de 1% de pirita em solução de cal e sulfato.	96
Tabela 22: Teste de Tukey para a influência das diferentes idades na resistência à compressão dos corpos de prova de concreto.	105
Tabela 23: Porosidade dos concretos com diferentes teores de pirita, em massa, aos 28, 120, 240 e 360 dias, em porosímetro por intrusão de mercúrio.	105
Tabela 24: Teste de Tukey para a influência das diferentes idades na resistência à compressão dos corpos de prova de concreto.	109

Tabela 25: Teste de Tukey para a influência das diferentes idades no módulo de elasticidade estático dos corpos de prova de concreto.	116
Tabela 26: Absorção por imersão, massa específica e índice de vazios dos concretos, conforme NBR 9778 (ABNT, 2005).	119
Tabela 27: Coeficiente de permeabilidade à água dos corpos de prova de concreto.	124

LISTAS DE SÍMBOLOS E SIGLAS

ABNT – Associação brasileira de normas técnicas

ACI - AMERICAN CONCRETE INSTITUTE

ANOVA - análise de variância

ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS STANDARDS

BS - British Standards

BSE - Elétrons Retroespalhados (Backscattered electrons)

CCR – Concreto compactado a rolo

CPII-F-32 – Cimento Portland tipo II com fíler e Resistência Característica de 32 MPa

CNISM - Mineral Raman DataBase

C-S-H – Silicato de cálcio hidratado

XRD - Difração de raios X.

EDS - Composição química elementar obtida por espectroscopia de energia dispersiva

FEG - Canhão de emissão de campo (field emission guns)

XRF - Fluorescência de raios X

HPIC - Cromatografia iônica de alta eficiência

ICDD - International Centre for Diffraction Data

INMET - Instituto Nacional de Meteorologia

MPF – Ministério Público Federal

MQ – Média dos quadrados

NBR – Norma brasileira

NM – Norma mercosul

RAA - Reação álcali agregado

RICS - Royal Institute of Chartered Surveyors

RRUFF -RUFF Sample Data

SE – Elétrons secundários (secondary electrons)

SEM – Microscopia eletrônica de varredura (scanning electron microscope)

TG - Termogravimetria

UR – Umidade relativa

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS	vii
ÍNDICE DE TABELAS	xii
LISTAS DE SÍMBOLOS E SIGLAS.....	xiv
1 INTRODUÇÃO.....	17
1.1 Objetivos.....	19
1.1.1 Objetivo geral	19
1.1.2 Objetivos específicos	19
1.2 Justificativa e contribuição científica	19
1.3 Estrutura do trabalho	23
1.4 Publicações resultantes	24
1.4.1 Artigos em revista indexada	24
1.4.2 Artigos em Congressos	24
1.5 Transferências tecnológicas.....	25
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	26
2.1 Oxidação da pirita.....	27
2.2 Ataque por sulfatos devido à oxidação da pirita.....	31
2.3 Ataque por sulfatos de origem interna: casos de obras	35
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	40
3.1 Caracterização dos materiais	40
3.2 Planejamento experimental.....	41
3.3 Variáveis de estudo.....	43
3.4 Reatividade dos agregados	44
3.5 Ensaio de ataque por sulfatos em barras de argamassa.....	47
3.6 Monitoramento do ataque por sulfatos de origem interna em concreto	50
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	54

4.1	Caracterização dos materiais	54
4.2	Fase 1 - Caracterização da reatividade dos agregados	60
4.2.1	Reatividade Álcali-agregado.....	65
4.2.2	Oxidação da pirita.....	67
4.2.3	Capacidade de geração de ácidos: Ensaios de drenagem ácida	72
4.2.4	Considerações sobre a Fase 1 - Caracterização da reatividade dos agregados	80
4.3	Fase 2 - Avaliação do ataque interno por sulfatos em barras de argamassa.....	81
4.3.1	Envelhecimento natural	81
4.3.2	Envelhecimento acelerado em solução de sulfato de sódio	92
4.3.3	Envelhecimento acelerado em solução de peróxido de hidrogênio	97
4.3.1	Considerações sobre a Fase 2 - Avaliação do ataque interno por sulfatos em barras de argamassa.....	102
4.4	Fase 3 - Envelhecimento natural de corpos de prova de concreto.....	104
4.4.1	Considerações sobre a Fase 3 - Envelhecimento natural de corpos de prova de concreto	124
4.5	Considerações gerais	125
5	CONCLUSÕES	128
5.1	Sugestões para trabalhos futuros	130
	REFERÊNCIAS	131

1 INTRODUÇÃO

Durante muito tempo prevaleceu a opinião de que o concreto praticamente não necessitava de reparos, devido à sua excelente durabilidade, o que conduziria a um maior tempo de vida útil. No entanto, o concreto é um material vulnerável à ação de processos de deterioração. As causas podem ser diversas, mas, normalmente são classificadas em químicas e físicas e são assim definidas para explicar de uma maneira individual e sistemática os diversos fenômenos envolvidos no processo (MEHTA; MONTEIRO, 2008). O que se verifica na prática, é que ambos os fenômenos interagem ou ocorrem simultaneamente, tornando difícil a identificação de um ou outro processo independente.

As principais causas de deterioração físicas são decorrentes do desgaste superficial devido à abrasão, erosão ou cavitação e da fissuração ocasionada pelos gradientes de temperatura e umidade, carregamento estrutural e exposição a extremos de temperatura tais como o congelamento e o fogo. Por sua vez, as causas químicas de deterioração são: i) hidrólise dos componentes da pasta de cimento por água pura e, ii) as trocas iônicas entre fluidos agressivos e a pasta de cimento com consequente reações causadoras de produtos expansíveis, tais como expansão por sulfato, reação álcali-agregado e corrosão da armadura no concreto (MATOS; HELENE, 1992).

Neste contexto o ataque por sulfatos de origem interna devido a presença de sulfetos minerais como agregado em concretos e argamassas é um dos mecanismos de degradação de grande importância para durabilidade e manutenção de estruturas de concreto, devido a difícil identificação do problema em estágios iniciais, pela agressividade do ataque após iniciado e por praticamente inexistir métodos de reabilitação para este problema.

A degradação de estruturas de concreto ocasionada pelo ataque por sulfatos de origem interna é consequência de reações químicas entre os íons sulfatos e os compostos provenientes da hidratação do cimento. Como produto das reações químicas podem formar-se na matriz cimentícia produtos expansivos, o que pode provocar sérios efeitos deletérios ao material. A formação desses produtos podem gerar tensões internas que se manifestam na forma de fissuração e lascamento, podendo gerar perda de resistência e rigidez do concreto (WERITZ *et al.*, 2009; ÇULLU; ARSLAN, 2014). Além dos efeitos diretos citados, a formação de fissuras e lascamento pode facilitar a propagação de outros processos de degradação, uma vez que

tendem a facilitar o ingresso de oxigênio e água, além de outros fluidos, para o interior do material.

A origem do sulfato nas estruturas de concreto pode ser externa ou interna. Quanto aos sulfatos de origem externa podem-se citar os de presença em certos solos, água de esgoto, decomposição biológica de materiais orgânicos, resíduos industriais e da poluição atmosférica. Os sulfatos de origem interna podem ser provenientes do aglomerante, água ou agregados contaminados (SKALNY *et al.*, 2002; HACHEM *et al.*, 2012). Quanto aos agregados, deseja-se que estes sejam não reativos (NEVILLE, 1997), no entanto, esta característica muitas vezes não é satisfeita. Um exemplo é a presença de sulfetos minerais, que podem oxidar-se, tornando-se fonte de contaminantes no interior do concreto, o que ocasionará o surgimento do ataque por sulfatos de origem interna.

Casanova *et al.* (1996) ressaltam a dificuldade da não utilização de agregados contendo sulfatos na dosagem de concretos. Esta dificuldade deve-se a grande variedade de rochas contendo sulfetos em maciços rochosos, dificultando sua identificação e porque mesmo que estas sejam identificadas, existem locais onde a disponibilidade de outra fonte de material é economicamente inviável ou inexistente. Esta questão torna-se relevante principalmente no caso de grandes construções como barragens, nas quais grandes volumes de material são utilizados e a localização destes tende a ser afastada de centros produtores de agregados, tornando-se necessário a utilização do material disponível na região

O estudo do ataque por sulfatos não é recente e, ao longo dos anos, a sua natureza complexa levou à formulação de várias teorias quanto ao seu mecanismo, sendo algumas conflitantes. Oliveira (2013) citou que apesar dos casos relatados na literatura ainda há dúvidas acerca dos mecanismos e do potencial deletério da reação. Na maioria dos estudos, duas fases são identificadas: a primeira fase é um período de dormência, onde pouca ou nenhuma expansão pode ser medida e, em seguida, no período de propagação, uma expansão significativa ocorre.

Mais informações são necessárias para explicar os fenômenos que ocorrem durante a primeira fase do ataque por sulfatos de origem interna. A teoria mais aceita é a de que as reações químicas de sulfatos ou ácido sulfúrico com o material cimentício (por exemplo, a formação de etringita expansiva) causam mudanças microestruturais, o que poderia conduzir a uma perda de resistência à tração e compressão (WERITZ *et al.*, 2009).

No caso do ataque interno, as reações no período de dormência tornam-se de especial interesse. Além das reações entre os íons sulfato e os compostos do cimento, há, inicialmente,

também as reações de oxidação do sulfeto que tendem a formar compostos de ferro que podem alterar a zona de interface entre o agregado e a pasta de cimento hidratada. O mecanismo de oxidação do mineral, quais produtos são formados e em que condições de contorno, além da influência dos íons ferro na cinética de reação, precisa ser o foco de estudo ao abordar a química das reações. Adicionalmente deve-se buscar uma melhor compreensão acerca dos mecanismos de reação dos íons sulfato liberados no processo de oxidação com os compostos do cimento hidratado.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo geral

O objetivo geral desta pesquisa foi avaliar o comportamento de materiais cimentícios contendo pirita em sua composição submetidos ao ataque por sulfatos de origem interna nas primeiras idades. Sendo definido para tal as idades de 28, 120, 240 e 360 dias.

1.1.2 Objetivos específicos

- ✓ Investigar o comportamento do sulfeto mineral pirita submetido a oxidação natural, bem como caracterizar os produtos formados a partir das reações de oxidação;
- ✓ Monitorar o envelhecimento natural de barras de argamassa moldadas conforme a NBR 13583: 2014 e contendo a fase química pirita;
- ✓ Desenvolver proposta de ensaio acelerado de ataque interno por sulfatos em barras de argamassa contendo sulfeto mineral;
- ✓ Caracterizar nas primeiras idades a evolução das propriedades físico-químicas e microestrutural de concretos dosados com agregado contendo pirita em sua composição.

1.2 Justificativa e contribuição científica

O ataque por sulfatos é um dos processos de deterioração mais agressivos que afetam a durabilidade de estruturas de concreto e pode causar grandes prejuízos econômicos (GAO *et al.*, 2013). O interesse na investigação do ataque por sulfatos aumentou devido aos casos registrados no Canadá e EUA, conforme relatado por Santhanam *et al.* (2001). No Brasil muitos danos causados pelo ataque por sulfatos têm sido registrados, demonstrando a necessidade do

estudo do tema (AGUIAR; BAPTISTA, 2007; ZARZAR *et al.*, 2010; VIEIRA JUNIOR; CONTIJO, 2011).

Apesar de não ser a maior causa de danos em obras hidráulicas, tem sido frequente a constatação de ataque por sulfatos em barragens e represas ao redor do mundo, conforme relatado por Mehta e Monteiro (2008), que devido ao porte das construções demonstram a necessidade do aprofundamento do estudo sobre o tema. Além disto, Rodrigues *et al.* (2015) relatam que em fundações de edificações na região de Trois-Rivières area (Quebec, Canada), os danos foram detectados de 3 a 5 anos após as construções.

As estruturas de concreto utilizadas em obras civis são caracterizadas por ter vida longa em serviço. Porém, para que suas propriedades sejam satisfatórias, há uma série de fatores que deve ser garantidos, como por exemplo: *i*) as solicitações mecânicas, internas e externas ao concreto não podem ser superiores às suas resistências nominais (tração, compressão, flexão); *ii*) os seus insumos (aglomerantes e agregados) têm de ser compatíveis com o meio no qual os concretos e argamassas estarão inseridos, como para as regiões agressivas por íons sulfato, cloretos entre outros, utilizando-se cimentos especiais, traços com adição de material pozzolânico e com outras adições minerais; *iii*) a sua dosagem deve conter uma baixa relação água/aglomerante hidráulico; *iv*) os agregados graúdos e miúdos necessitam ter pequena ou nenhuma reatividade; e, *v*) a sua produção deve, naturalmente, ter uma baixa relação custo *versus* benefício.

Agregados utilizados em obras de construção civil podem vir contaminados com outras fases químicas e mineralógicas, causadoras de reações deletérias ao concreto, como a pirita ou FeS_2 , já que este é um mineral comum na natureza. Por exemplo, na região sul do Brasil, este mineral está ligado aos folhelhos pirobetuminosos abundantes na Formação Irati da Bacia do Paraná, que compreende uma área equivalente a 1,5 milhões de m^2 explorados na América do Sul (Brasil, Argentina e Paraguai) (FONSECA e BACIC, 2014).

Em consequência, os problemas da engenharia são agravados quando da construção de grandes obras como as barragens de usinas hidroelétricas e de captação de água, uma vez que estas são realizadas em locais com aspectos geológicos diversos e, normalmente, fora dos grandes centros fornecedores de matérias-primas (HASPARYK *et al.*, 2003; BELZILE *et al.*, 2004; HASPARYK *et al.*, 2005a; KLEIN e DUTROW, 2012).

Pimenta *et al.* (2007) comentaram que ao identificar-se a presença de sulfetos durante os serviços de sondagem iniciais para construção de barragens, estes compostos poderão estar

presentes também nas fundações das estruturas e, muitas vezes, também nas áreas dos reservatórios. O autor acrescenta ainda que em situações como esta, além do ataque interno por sulfatos outros tipos de ataques ao concreto como o ataque externo por sulfatos e/ou o ataque ácido podem ocorrer. Esta afirmação pode estar relacionada ao efeito de drenagem ácida decorrente da oxidação destes minerais, conforme discutido por Duarte (2011).

Por representar a maior quantidade em volume de uma estrutura de concreto, os agregados necessitam ter suas constituições física e química analisadas. Com o diagnóstico precoce da litologia e das suas possíveis contaminações mineralógicas e químicas, pode-se antever a produção de concretos com um mínimo de interferência na sua vida útil de projeto, uma vez que, devido a uma caracterização inadequada, muitas manifestações patológicas só são verificadas no decorrer do tempo de operação da obra (FORADADA, 2005; ARAUJO, 2008; OLIVEIRA, 2011; MOURA, 2012; BRUNETAUD *et al.*, 2012; DUCHESNE e FOURNIER, 2013).

Apesar dos avanços consideráveis sobre o assunto, Hime e Mather (1999) indicaram que várias questões relacionadas com a química do ataque por sulfato não têm sido respondidas satisfatoriamente, demonstrando a necessidade de pesquisas nesta área. Há um esforço contínuo para desenvolver uma melhor compreensão da questão, a fim de se encontrar soluções mais eficientes para o problema.

Algumas questões relativas aos testes e especificações para avaliar o ataque de sulfato foram abordadas por Skalny e Pierce (1999) em seu trabalho. Os autores sugeriram que os procedimentos disponíveis até aquele ano não eram indicados para situações de campo. Rodrigues *et al.* (2015) discutiram configurações de ensaio em barras de argamassa contendo sulfetos, indicando que atualmente os procedimentos ainda não são satisfatórios, e que tem que haver um esforço para desenvolver critérios de falha e parâmetros para permitir uma previsão de ataque de sulfato nas estruturas em ambientes naturais.

A maioria dos ensaios para avaliar o ataque por sulfatos refere-se a análises quanto ao ataque por sulfatos de origem externa e são baseados em expansão de barras de argamassa imersas em uma solução de sulfato e o limite de variação de comprimento destas barras é o critério de aceitação para seleção do cimento a ser usado, conforme relatado por Bonakdar e Hobasher (2010). Os dados de expansão fornecidos por estes ensaios não fornecem informações suficientes para avaliar as reações químicas e compreender os mecanismos que causam os danos. Existe a necessidade de aperfeiçoamento das metodologias buscando uma aproximação com as condições de campo, principalmente no que se refere as reações de oxidação do sulfeto

utilizado na dosagem de concreto. Ressalta-se que não existem metodologias normalizadas para avaliação do ataque por sulfatos de origem interna.

Embora o conhecimento sobre os mecanismos de atuação do ataque por sulfatos tenha avançado, conforme apontou Idiart *et al.* (2011), ainda há áreas que apresentam necessidade de desenvolvimento. O conhecimento atual permite uma prevenção ao ataque, por meio da seleção de materiais, porém não contempla o combate ao ataque quando este já se iniciou, muito menos permite traduzir os conhecimentos adquiridos em laboratório para a prática de campo. Sendo assim, estudos que busquem avaliar o comportamento do ataque são essenciais para a evolução do conhecimento sobre esta manifestação patológica.

Há alguns anos, as pesquisas discutiam a necessidade de uma abordagem sistemática para o estudo sobre ataque de sulfato, sendo propostos diferentes critérios para a avaliação do problema, buscando uma melhor compreensão do processo, e para o desenvolvimento de procedimentos mais confiáveis para a sua avaliação. Durante as duas últimas décadas, a pesquisa se deslocou para a análise do ataque de sulfato por uma perspectiva da ciência dos materiais. A microscopia eletrônica de varredura tem sido utilizada com sucesso como um instrumento de investigação para explicar as características do ataque de sulfato e seu mecanismo de atuação.

O desenvolvimento de metodologias de análise do ataque por sulfatos precisam abordar o máximo de condições de contorno possíveis, buscando representar as condições reais. Neste contexto, a associação de mais de uma técnica se torna necessária. Além do estudo laboratorial, em condições controladas, faz-se necessário o monitoramento do ataque, em estruturas expostas às condições naturais. A análise conjunta dos resultados de laboratório e de campo permitirão correlações mais confiáveis entre os ensaios laboratoriais e o comportamento do concreto.

A norma ASTM E632 – 95 foi desenvolvida para estipular os requisitos de ensaios acelerados para materiais de construção e apresenta como um dos pressupostos básicos a exigência de que os mecanismos envolvidos devam ser semelhantes no laboratório e em campo. No entanto isto não ocorre com os problemas relacionados com a durabilidade do concreto, especialmente no caso de ataque por sulfatos, demonstrando a necessidade de aperfeiçoar as técnicas existentes a fim de descrever com maior precisão o comportamento de campo.

A evolução dos resultados de pesquisas referentes à ciência dos materiais, com especial interesse ao concreto, proporcionado pela popularização de novas técnicas analíticas,

pode abrir caminho para a reavaliação do conhecimento existente sobre os mecanismos das reações advindas do ataque por sulfato e de tomadas de decisão para medidas preventivas. Complementarmente, o tema de investigação da causa e efeito do emprego dessas técnicas deverá aportar conhecimento científico e tecnológico ao setor da engenharia e de ciência dos materiais, com melhora do desempenho das estruturas de concreto em serviço por consequência do aumento do seu tempo de vida útil.

O estudo do ataque por sulfatos em estruturas de concreto tem praticamente todo o seu esforço aplicado no entendimento das reações que ocorrem entre os sulfatos e os compostos do concreto (cimento, agregados e adições). Este trabalho amplia o escopo de estudo buscando por meio do monitoramento e de ensaios sobre concretos expostos a condição de envelhecimento natural correlações entre o comportamento real de materiais cimentícios e os resultados obtidos nos ensaios laboratoriais. Quando o processo de ataque por sulfatos de origem interna e as consequentes reações expansivas no concreto se propagam, a reação já está instaurada no material e a evolução da manifestação patológica pode ser mais rápida, dificultando seu reparo. Dentro deste panorama, identificar um momento para ações corretivas é essencial.

1.3 Estrutura do trabalho

O presente trabalho está dividido em 5 capítulos, sendo o primeiro uma introdução à temática, apresentação de objetivos, justificativas e contribuição científica.

No segundo capítulo foi apresentada a revisão bibliográfica sobre o ataque interno por sulfatos produzindo-se um levantamento do estado da arte sobre o tema.

No terceiro capítulo constam os materiais e os métodos utilizados bem como o planejamento experimental e as variáveis de análise. O trabalho foi dividido em três etapas: (i) caracterização dos materiais e reatividade da pirita; (ii) estudo do ataque interno em barras de argamassa e; (iii) avaliação do envelhecimento de concretos contendo pirita em sua composição, utilizando-se corpos de prova de concreto.

No quarto capítulo foram apresentados os resultados e as discussões acerca do tema e no quinto capítulo finalizou-se o trabalho com as principais conclusões obtidas com a execução do planejamento experimental.

1.4 Publicações resultantes

As atividades desenvolvidas no presente projeto proporcionaram a transferência de tecnologia por meio de artigos técnicos e científicos submetidos e publicados nos diversos congressos da área e revistas indexadas.

1.4.1 Artigos em revista indexada

EDUARDO PEREIRA, KLEBER FRANKE PORTELLA, MARIANA D'OREY GAIVÃO PORTELLA BRAGANÇA, LUCAS MAIER OCHILISKI, ISABELA CRISTINA DE OLIVEIRA. Oxidação da pirita e seus efeitos sobre o período de dormência em argamassas de cimento Portland sujeitas ao ataque por sulfatos de origem interna. Revista Matéria. v.21, n.2, 2016.

1.4.2 Artigos em Congressos

EDUARDO PEREIRA, MARIANA D'OREY GAIVÃO PORTELLA BRAGANÇA, ISABELA CRISTINA DE OLIVEIRA, BRUNA GODKE, KLEBER FRANKE PORTELLA. Ataque interno por sulfatos em estruturas de concreto contaminadas por pirita: uma revisão da literatura. 1º Congresso Brasileiro de Patologia das Construções. Foz do Iguaçu, 2014.

MARIANA D'OREY GAIVÃO PORTELLA BRAGANÇA, KLEBER FRANKE PORTELLA, EDUARDO PEREIRA, ISABELA CRISTINA DE OLIVEIRA, BRUNA GODKE. Potencial de corrosão de concretos preparados com agregado reativo e exposto a meios contendo íons cloreto e sulfato. 56º Congresso Brasileiro do Concreto. Natal, 2014.

EDUARDO PEREIRA, LUCAS MAIER OCHILISKI, KLEBER FRANKE PORTELLA, MARIANA D'OREY GAIVÃO PORTELLA BRAGANÇA, JEFERSON LUIZ BRONHOLO, ISABELA CRISTINA DE OLIVEIRA E BRUNA GODKE. O método de ultrassom como ferramenta de diagnóstico de estruturas de concreto de grandes obras civis – Barragens. VIII Congresso de Inovação Tecnológica em Energia Elétrica – VIII CITENEL e o IV Seminário de Eficiência Energética no Setor Elétrico – IV SEENEL. Costa do Sauípe – Bahia, 2015.

EDUARDO PEREIRA, KLEBER FRANKE PORTELLA, MARIANA D'OREY GAIVÃO PORTELLA BRAGANÇA, LUCAS MAIER OCHILISKI, ISABELA CRISTINA DE OLIVEIRA, BRUNA GODKE. Efeito do teor de substituição de areia por pirita nos resultados de ensaio acelerado de ataque por sulfatos conforme ABNT NBR 13583:2014. XIII Congresso Latino-Americano de Patologia da Construção – CONPAT 2015. Lisboa, 2015.

EDUARDO PEREIRA, LUCAS MAIER OCHILISKI, KLEBER FRANKE PORTELLA, MARIANA D'OREY GAIVÃO PORTELLA BRAGANÇA, JEFERSON LUIZ BRONHOLO, ISABELA CRISTINA DE OLIVEIRA E BRUNA GODKE. Evolução das propriedades físicas de concretos com agregados sulfetados nas idades de 28 e 120 dias. 57º Congresso Brasileiro do Concreto. Bonito, 2015.

1.5 Transferências tecnológicas

Este trabalho proporcionou durante o desenvolvimento o apoio à formação de alunos de graduação por meio de iniciação científica (PIBITI/ CNPq e PIBIC/ CNPq):

Henrique Vieira, graduando em engenharia civil pela Universidade Federal do Paraná;

Ígor Pinkoski, graduando em engenharia civil pela Universidade Estadual de Ponta Grossa;

Lucas Maier Ochiliski, graduando em engenharia civil pela Universidade Federal do Paraná;

Tassiane Apolário Oliveira, graduanda em engenharia civil pela Universidade Estadual de Ponta Grossa.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os agregados a serem empregados em concretos podem ser procedentes de diversas regiões, sendo, portanto, classificados com diferentes litologias e, conseqüentemente, contendo diferentes características mineralógicas (HASPARYK *et al.*, 2003). Os sulfetos formam uma importante classe de minerais que incluem a maioria dos minérios metálicos (KLEIN; DUTROW, 2012), tais como: galena, esfarelita, calcopirita, estanita, pirrotita, nicolita, covelita, estilbita, pirita, molibdenita e a bornita (LIMA, 2009).

Segundo Rimstidt e Vaughan (2003), Belzile *et al.* (2004), Klein e Dutrow (2012) a pirita ou dissulfeto de ferro (Figura 1) é o sulfeto de ferro mais comum na natureza e pode ter sido formada tanto nas temperaturas altas, como nas baixas. Esta, ocorre como segregações magmáticas, como um mineral acessório em rocha ígnea, em depósitos metamórficos de contato e em veios hidrotermais (CZEREWKO *et al.*, 2003).

Ela pode ser encontrada em muitas regiões e geralmente está associada a outros sulfetos ou óxidos em veios de quartzo, rocha sedimentar ou rocha metamórfica, em leitos de carvão e, também, como mineral de reposição nos fósseis (HASPARYK *et al.*, 2002).

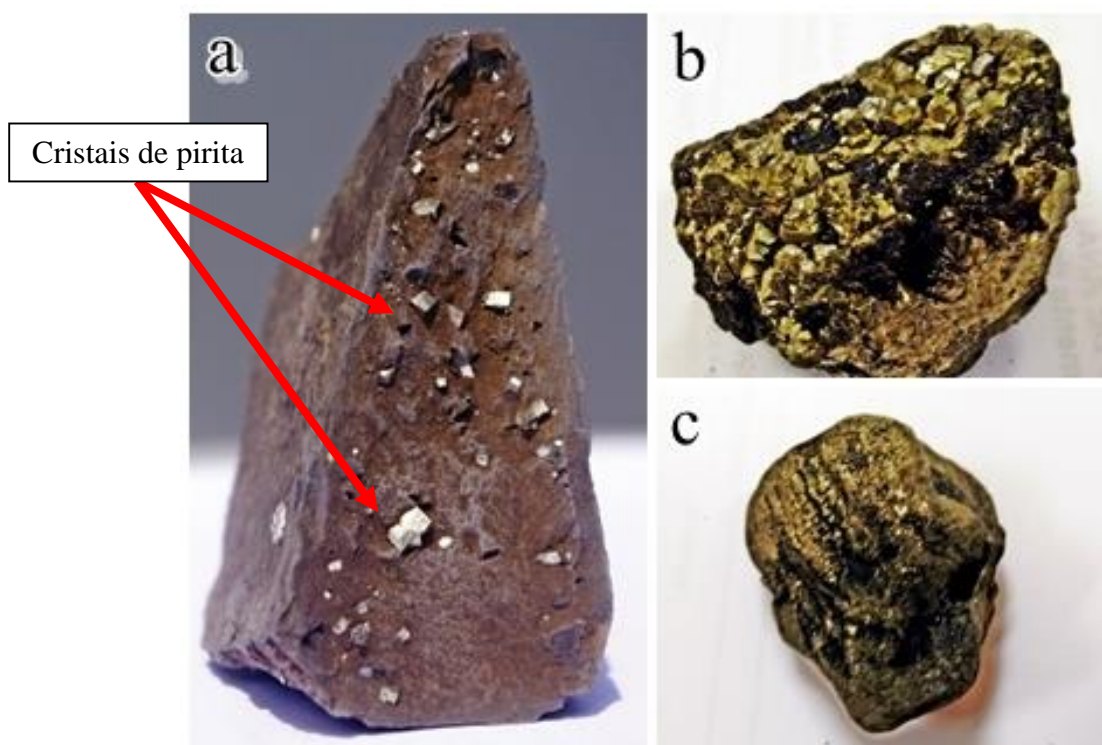


Figura 1: Dissulfeto de ferro: (a) cristais de pirita em folhelho; (b) cristais cúbicos de pirita e; (c) pirita intercalada com material orgânico.

Fonte: O Autor

Quanto às principais características físicas e químicas, a pirita é composta por 46,6% de ferro e 53,4% de enxofre, podendo conter pequenas quantidades de Ni e Co. Frequentemente, contém mínimas quantidades de Au e Cu como impurezas microscópicas (GOMIDES, 2009; KLEIN, DUTROW, 2012). Apresenta-se com estrutura isométrica, sendo a forma cúbica a mais frequente. Pode aparecer como octaedro ou piritoedro (dodecaedro com faces pentagonais) (GOMIDES, 2009; OLIVEIRA, 2011; KLEIN, DUTROW, 2012). Possui cor amarelo-dourada (aspecto de latão polido), podendo ser mais escura por causa do embaçamento. Possui traço esverdeado ou preto acastanhado de aspecto opaco.

Apresenta dureza relativamente elevada (entre 6,00 e 6,50) para um sulfeto, haja vista que a maior parte deles é mole e com densidade relativa entre 4,95 e 5,10 (GOMIDES, 2009; OLIVEIRA, 2011; KLEIN, DUTROW, 2012). De forma geral, os sulfetos são suscetíveis à oxidação quando expostos a um ambiente oxidante e úmido. A pirita é facilmente alterada para hidróxido de ferro, geralmente a limonita $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$. Porém, em geral, é muito mais estável que a marcassita (sulfeto de ferro ortorrômbico). A presença de cristais de limonita $(\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O})$ sobre a pirita é bastante comum (GOMIDES, 2009; FAQUINELI, 2010; OLIVEIRA, 2011; KLEIN, DUTROW, 2012).

2.1 Oxidação da pirita

O processo de oxidação dos sulfetos é complexo e os mecanismos de ação ainda não são consenso entre os pesquisadores, conforme relatado por Gomides (2009). Ocorre que a maioria dos trabalhos aborda uma causa por vez sem que se tenha um estudo completo tratando de todos os fatores simultaneamente. Estudos sobre o seu processo de oxidação têm sido desenvolvidos nas últimas décadas com foco em mineralogia e em casos de degradação ambiental como a drenagem ácida em minas de carvão, de outros minerais e em solos sulfatados ácidos, conforme citado por Ma e Lin (2013).

Alguns estudos tratam a oxidação da pirita fazendo uma analogia com as reações envolvidas durante o processo de corrosão do ferro e a precipitação de seus compostos, conforme citado por Almeida (1999). Mantendo-se a analogia proposta pode-se supor que durante a oxidação da pirita tem-se uma corrosão generalizada sobre a superfície do mineral. Uma abordagem termodinâmica do processo é dada por Caldeira (2005). Segundo o autor a oxidação da pirita pode ser explicada por um mecanismo eletroquímico, onde a oxidação anódica da pirita produz íons de ferro e sulfato e a região catódica reduz o oxidante (oxigênio

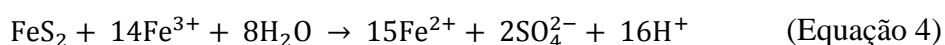
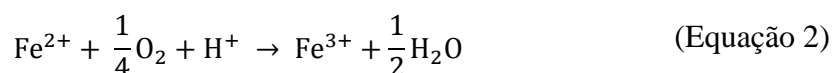
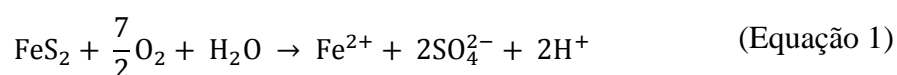
ou íons de ferro). Almeida (1999) generaliza o tema afirmando que um sistema complexo de sulfetos em contato com um meio aquoso será composto de inúmeras células eletroquímicas atuando simultaneamente.

Neste trabalho está discutido o mecanismo de oxidação da pirita utilizando-se os esquemas e reações relatados na literatura (HASPARYK *et al.*, 2003; CALDEIRA, 2005; ROISENBERG *et al.*, 2008; ALMEIDA, 1999; GOMIDES, 2009; OLIVEIRA, 2011; CHINCHÓN-PAYÁ *et al.*, 2012; DUCHESNE e FOURNIER, 2013; MA, LIN, 2013).

A pirita quando exposta ao oxigênio e à água, tende a oxidar-se, produzindo o sulfato ferroso, Fe^{2+} e SO_4^{2-} (Equação 1). A reação subsequente é a de oxidação de Fe^{2+} a Fe^{3+} (Equação 2) que se hidrolisa para formar hidróxido de ferro (Equação 3), uma fase pouco solúvel em pH maior que 3,5. Além disto, os sais de sulfato ferroso formados nesta etapa tendem a precipitar sobre as superfícies.

Para o caso de maciços rochosos, precipitam como crostas características e eflorescências de cor branca e amarelada, comumente representadas por melanterita ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) e rozenita ($\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (CZEREWKO *et al.*, 2003; LIMA, 2009). Duchesne e Fournier (2013) relatam que durante a oxidação do Fe^{2+} há a precipitação de hidróxidos de ferro como a ferridrita (produto inicial da rápida hidrólise de Fe^{3+}) e goethita ($\text{FeO}(\text{OH})$).

As reações definidas nas Equações 1 e 2, as quais têm o O_2 como o agente oxidante, não são os únicos mecanismos de oxidação. A pirita pode ser oxidada também pelo íon férrico (Equação 4), que controla a taxa de oxidação na reação. Após o processo de oxidação da pirita pelo O_2 (Equação 1), que libera íon ferroso, um ciclo de reação é estabelecido, no qual o íon férrico produzido (Equação 2) é subsequentemente reduzido pela pirita, gerando Fe^{2+} e acidez (Equação 4).



Segundo Gomides *et al.* (2005), os principais fatores que interferem e aceleram o processo de alteração dos sulfetos, são: umidade, oxigênio, temperatura, superfície específica e

morfologia dos sulfetos, teor de ferro nos sulfetos, presença de bactérias aeróbias e pH do sistema. Ressalta-se que estes fatores tendem a agir de forma conjunta sobre o sistema e o estudo dos fatores associados torna-se muito importante para a compreensão do tema.

O processo de oxidação da pirita e outros sulfetos dependem, inicialmente, da presença do oxigênio e da umidade (ARAUJO, 2008; GOMIDES, 2009; DUARTE, 2011; OLIVEIRA, 2011). O sulfeto de ferro se oxida quando exposto ao oxigênio e na presença de umidade formando sulfatos e hidróxidos de ferro. Segundo Moura (2012), este processo é acompanhado de uma diminuição do pH do sistema. O efeito de oxigênio na velocidade de oxidação está determinado pela concentração e a forma de interagir (como soluto na solução ou como gás atmosférico). Quando o oxigênio está dissolvido (em solução) a oxidação é mais enérgica, a qual se torna evidente pelas características da absorção na superfície da pirita (Caldeira, 2005).

Além da umidade e do oxigênio, a presença de algumas espécies de bactérias podem agir de forma catalisadora sobre a reação de oxidação (LIMA, 2009; GOMIDES, 2009; DUARTE, 2011), promovendo um aumento de até 106 vezes na velocidade de oxidação do Fe^{2+} (TAYLOR *et al.*, 1984).

A composição química, ou melhor, o teor de ferro presente nos sulfetos tem influência na velocidade de oxidação. Quanto maior for o conteúdo de ferro presente nos sulfetos, maior será a velocidade de oxidação e, conseqüentemente, maior o perigo desses minerais ao serem empregados como agregado para concretos (AGUADO *et al.*, 1996). No entanto, segundo Caldeira (2005), a presença e o papel do íon ferro na oxidação alcalina da pirita, caso dos concretos, não é um fenômeno ainda bem esclarecido.

A temperatura afeta a velocidade de oxidação dos sulfetos, sendo que, de uma maneira geral, o aumento de temperatura acelera os processos reativos (ARAUJO, 2008; MOURA, 2012). Belzile *et al.*, (2004) citou que a temperatura é um dos fatores que controlam o período de indução (período de pouca ou nenhuma produção de H_2S) para o caso da pirrotita. Oliveira (2011) citou os estudos realizados por Steger (1982) e Kwong (1995). Steger verificou um incremento da oxidação da pirrotita com o incremento de temperatura ambiente. No trabalho de Kwong, a velocidade de reação se duplicou para um aumento de temperatura de 25 para 35 °C. Em grandes estruturas, caso de barragens e pontes, a grande área exposta das estruturas, tende a expor o concreto a grandes variações térmicas, podendo criar um ambiente propício para a ação desta variável.

A superfície específica dos grãos interfere na taxa de oxidação de sulfetos (ARAÚJO, 2008; GOMIDES, 2009; LIMA, 2009). Segundo Gomides *et al.* (2005) este é o principal fator responsável pela velocidade de reação de oxidação dos sulfetos. Desse modo, quanto maior a superfície específica do sulfeto mais rápido pode ser o processo de alteração e, consequentemente, o desenvolvimento de reações expansivas quando este estiver presente no interior do concreto.

A maioria dos estudos disponíveis trata a cinética de oxidação de sulfetos em meio ácido, como é o caso da drenagem ácida em minas (CASANOVA *et al.*, 1996; FARFAN *et al.*, 2004; FRANCISCO JR *et al.*, 2007; VIGÂNICO, 2009; MA, LIN, 2013), sendo que o caso de oxidação da pirita em concretos (meio alcalino) é discutido sempre com foco nas reações com os compostos do cimento, deixando o estudo exclusivo da influência do pH do sistema em segundo plano. Isto, provavelmente, deve-se ao fato de que a expansão devido à formação dos compostos pela oxidação do mineral ser muito menor do que a expansão causada pela reação do sulfato com os compostos da pasta cimentícia.

Segundo Caldeira (2005), a principal diferença entre a oxidação da pirita em meios ácidos ou alcalinos é a hidrólise dos íons ferro com o aumento do pH. Segundo a autora, a hematita é o principal produto sólido formado na oxidação de pirita em meio alcalino e em condições metaestáveis, os diagramas Eh-pH mostram a possibilidade de formação de ferridrita. Conforme Oliveira (2011), em ambientes onde o pH é ácido ($\text{pH} < 4$), o íon ferro (Fe^{3+}) é o agente catalisador das reações de oxidação. Segundo Belzile *et al.* (2004), para meios alcalinos como o concreto, onde as condições de pH estão próximas de 12,5, o oxigênio é o principal agente oxidante. Os principais produtos destas reações são, segundo Lee *et al.* (2005), a ferridrita, a goetita e a hematita.

Apesar de o concreto ser alcalino, algumas manifestações patológicas podem reduzir o pH do sistema, como é o caso da carbonatação. Além disto, o próprio processo de oxidação do agregado pode gerar na região superficial dos grãos um microclima mais ácido devido à liberação dos íons deletérios como o SO_4^{2-} e o H^+ (ARAÚJO, 2008; GOMIDES, 2009). Esta última foi ratificada por Casanova *et al.* (1996) que afirmou que apesar do caráter alcalino do concreto, o ambiente circundante imediato frente à reação tendeu a ser significativamente mais ácido devido à liberação de íons de hidrogênio durante a oxidação.

2.2 Ataque por sulfatos devido à oxidação da pirita

A degradação do concreto por sulfatos ocorre por intermédio de reações químicas entre os compostos hidratados do cimento e os íons sulfato (SO_4^{2-}) liberados durante o processo de oxidação dos agregados. Como consequência, verifica-se em estágios avançados a formação de produtos expansivos que geram sobre o concreto uma fissuração e uma desagregação (BRUNETAUD *et al.*, 2012). A ação deletéria dos sulfetos presentes no agregado empregado em concretos pode ser considerada uma particularidade do ataque por sulfatos. Tratando do efeito da oxidação da rocha contendo sulfeto dentro do concreto, o mecanismo de degradação tende a ser o mesmo apresentado para o caso de sulfatos de origem externa, havendo, no entanto a peculiaridade de que o sulfato já está presente no interior do material.

Durante o processo de oxidação do sulfeto mineral, há além da liberação do íon sulfato (SO_4^{2-}), a formação de óxidos Fe^{2+} e Fe^{3+} . Estes óxidos formados apresentam volume superior aos compostos de origem, resultando em uma tensão interna inicial no concreto que é procedida pela expansão devido à formação dos outros compostos descritos no caso do ataque externo, como a etringita e gipsita (ARAUJO, 2008; OLIVEIRA, 2011).

Após a oxidação do mineral, o ataque ao concreto é resultante da reação dos íons sulfato (SO_4^{4-}), oriundo das reações de oxidação do mineral e disponibilizados nos poros do concreto, com o hidróxido de cálcio livre e com os aluminatos da pasta de cimento hidratado (HASPARYK *et al.*, 2003; NEVILLE, 1997; ARAUJO, 2008; BOSCH, 2009; MOURA, 2012; CHINCHÓN-PAYÁ *et al.*, 2012).

Segundo Casanova *et al.* (1996); Mehta e Monteiro (2008), Lima (2009), Duchesne e Fournier, (2013), basicamente três reações envolvem o ataque de sulfatos ao concreto:

1. a combinação de gesso e dos aluminatos hidratados de cálcio com o monossulfato hidratado, formando a etringita ($\text{CaO}_3.\text{Al}_2\text{O}_3. 3\text{CaSO}_4. 32\text{H}_2\text{O}$);
2. a combinação dos íons sulfatos com o hidróxido de cálcio livre e/ou o C-S-H, produzidos pela hidratação do cimento, formando a gipsita ($\text{CaSO}_4. 2\text{H}_2\text{O}$); e,
3. a combinação da gipsita e do carbonato de cálcio com o C-S-H, formando a taumasita ($\text{CaCO}_3. \text{CaSiO}_3. \text{CaSO}_4. 15\text{H}_2\text{O}$).

Na Figura 2a está apresentada uma imagem por microscopia eletrônica de varredura de um cristal de etringita, em forma de agulhas (acicular) e, na Figura 2b, uma imagem de uma gipsita com sua morfologia típica, em forma prismática.

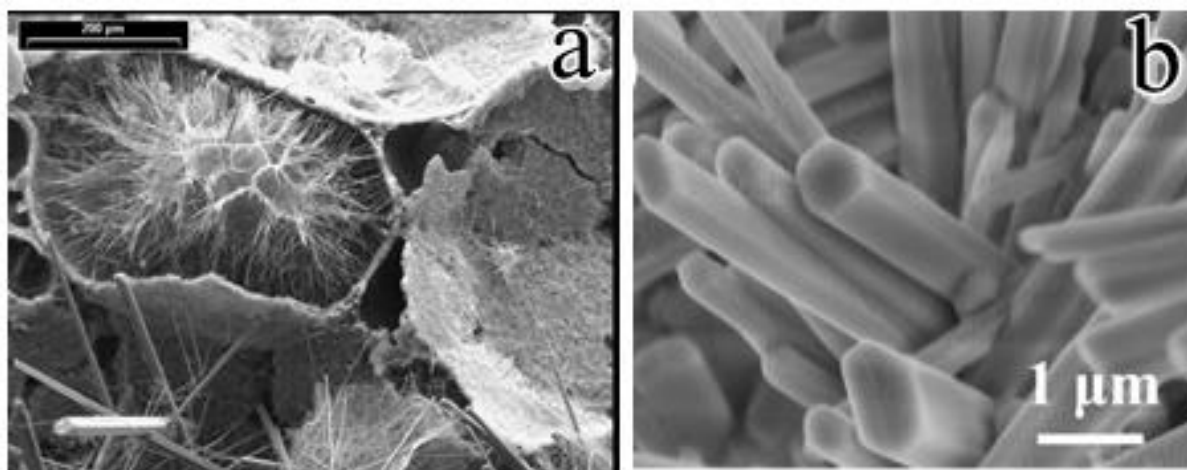


Figura 2: Morfologia típica de cristais formados na pasta de cimento hidratado: (a) etringita (FREITAS *et al.*, 2009); (b) gipsita (ZHOU *et al.*, 2015).

A natureza dos produtos a serem formados em um concreto preparado com agregados contendo sulfetos depende diretamente do pH do sistema, o qual pode ser governado pela concentração de íons deletérios (SO_4^{2-} e H^+) liberados ao longo do processo de oxidação. A formação de cristais de etringita é favorecida em ambiente cujo pH varia entre 10,5 e 11,5. Se os cristais de etringita estiverem disponíveis em poros do concreto com baixa alcalinidade, eles podem ser decompostos dando origem à gipsita (AYORA *et al.*, 1998). Desse modo, a gipsita será o produto predominante quando o pH do sistema no qual ela se encontra for menor que 10,5 (CASANOVA *et al.*, 1996; SANTHANAM *et al.*, 2001).

O mecanismo pelo qual se explica as formas de manifestação do ataque por sulfatos, baseia-se principalmente na reação entre o aluminato tricálcico, resultante da hidratação do cimento, e os íons sulfatos, formando etringita. Segundo Santhanam *et al.* (2001) era consenso entre os pesquisadores que a expansão no concreto relacionada ao ataque de sulfatos estava associada à formação de etringita. No entanto, o mecanismo pelo qual a formação da etringita leva à expansão não está ainda esclarecido. Há que se considerar ainda a formação da gipsita. Além das incertezas sobre o mecanismo de formação de etringita e gipsita, não se sabe quais serão as reações e qual a sua velocidade de atuação quando o agente agressivo for de origem interna.

Taylor e Gollop (1997) salientaram que, enquanto houvesse uma concentração elevada de íons Ca^{2+} , OH^+ e $\text{Al}(\text{OH})^4$ disponíveis, provenientes principalmente do hidróxido de cálcio e das fases contendo aluminatos, produzidas durante a hidratação da pasta de cimento, a formação dos cristais de etringita era o efeito dominante devido ao ataque por sulfatos. Para

Thaulow *et al.* (1997) a formação predominante da gipsita era dependente da redução na concentração de íons sulfato.

A formação de gipsita, etringita ou taumasita, associadas com as reações por troca de cátions, estão acompanhadas de diferentes mecanismos. Assim, a formação de gipsita está acompanhada da perda de adesão e de resistência, lascamento e expansão, o que explicaria a diminuição de resistência à tração dos concretos; a formação de etringita está associada com a expansão e a fissuração e, a formação de taumasita, está acompanhada pelo mais severo efeito danoso, capaz de transformar o concreto endurecido em uma massa não coesa, devido à dissolução do C-S-H principal composto responsável pela resistência do concreto (WERITZ *et al.*, 2009). O comportamento típico verificado deste ataque é um ligeiro aumento de resistência durante os estágios iniciais do ataque, como reflexo da densificação da microestrutura. Posteriormente, ocorre a redução da coesão e perda progressiva de resistência, rigidez e massa.

Os produtos gerados durante a oxidação dos sulfetos e posterior reação do sulfato com os produtos do cimento hidratado cristalizam-se e apresentam um volume maior do que os elementos que lhe deram origem. Este fenômeno provoca um aumento de volume dos compostos e uma progressiva expansão do material (FORADADA, 2005; ARAUJO, 2008; BOSCH, 2009; OLIVEIRA, 2011). Estas reações são os principais fatores que comprometem a durabilidade do concreto uma vez que ao fissurar, além de perder a resistência mecânica, no concreto é criado um caminho preferencial para o surgimento de outras manifestações que passam a agir de forma simultânea.

Casanova *et al.* (1996) e Bosch (2009) citaram que a variação volumétrica do concreto devido ao ataque por sulfatos oriundos da oxidação dos sulfetos presentes no agregado ocorria em duas etapas. Na primeira, ocorria um aumento de volume entre 3,05 cm³ e 6,04 cm³ por mol de sulfeto devido à formação do hidróxido de ferro. Este acréscimo foi considerado pequeno. No entanto, tendo-se em conta que os agregados representam entre 70 e 80% do volume do concreto, este efeito tenderia a ser significativo, principalmente pela quantidade de sulfatos gerados. Na segunda etapa de expansão ocorria a formação de etringita e da gipsita promovendo um aumento de volume da ordem de 172 cm³/mol de sulfeto ($\approx 143\%$), valor muito maior do que o observado na primeira etapa.

Baseado no exposto pode-se resumir o mecanismo de degradação devido ao ataque interno por sulfato em estruturas de concreto conforme representação esquemática apresentada na Figura 3. O sulfeto presente no concreto (Figura 3a) tende a oxidar liberando íons ferro II e ferro III, além de sulfato (Figura 3b). Este processo é acompanhado por um pequeno aumento

de volume (Figura 3c) devido a formação de óxidos e hidróxidos de ferro. O sulfato presente na solução nos poros do concreto reage com os compostos do cimento hidratado formando etringita e gipsita (Figura 3d).

As formações destes compostos apresentam um considerável aumento de volume e provocam fissuração no concreto (Figura 3e). A formação de novos compostos expansivos tende a se propagar nos espaços criados nestas novas fissuras até que o concreto seja totalmente degradado (Figura 3f).

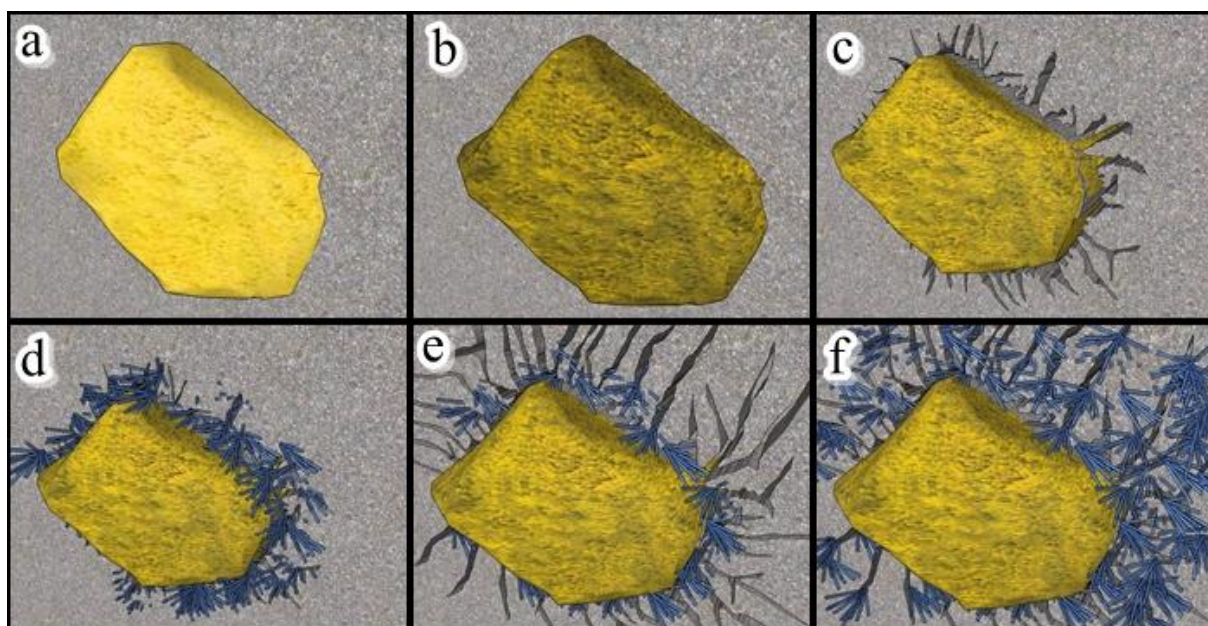


Figura 3: Mecanismo de degradação do concreto contendo sulfeto reativo: (a) concreto com sulfeto; (b) oxidação do sulfeto; (c) propagação de microfissuras; (d) reação do sulfato com compostos do cimento; (e) propagação de fissuras devido à formação dos compostos; (f) formação de compostos sobre as novas fissuras formadas.

Santhanam *et al.* (2002), buscando preencher a lacuna de conhecimento acerca dos fenômenos envolvidos com a fase de dormência desenvolveu um modelo de ataque por sulfatos de sódio de origem externa baseado em resultados experimentais. Segundo o autor, o ataque por sulfatos de origem externa progride em estágios. A expansão de uma camada exterior do concreto leva a formação de fissuras na região interior do concreto que é quimicamente inalterada. Devido ao contato contínuo da camada superficial com o sulfato esta tende a se desintegrar. A solução de sulfato reage com os produtos de hidratação no interior das fissuras levando esta zona a também expandir e causar uma fissuração que é direcionada ao interior do concreto. No caso do ataque interno por sulfatos, estando o sulfato disponibilizado em toda a massa de concreto, o processo de fissuração tende a progredir em todas as direções no sentido radial ao agregado.

Outra questão abordada no estudo do período de dormência está relacionada à porosidade da estrutura de concreto como um todo e a velocidade dos produtos formados dentro desta matriz. Para Sobral (1990), se o volume de poros disponível for suficiente para alocar os produtos da reação, não será observada expansão.

A hipótese é a de que estes compostos utilizam a porosidade da matriz para se alocarem e isto gera uma colmatação dos poros do concreto. Esta seria uma explicação para o aumento de resistência do concreto nesta fase e também para não se verificarem expansões significativas. A combinação de métodos de análise como a porosidade do concreto, a difratometria de raios X e a microscopia eletrônica de varredura podem ser aplicadas para a verificação desta hipótese.

Para o caso do ataque interno por sulfatos os principais sintomas identificados no concreto são as fissurações em mapa e bem orientadas, manchas superficiais de cor marrom devido à oxidação dos sulfetos e a formação de hidróxido de ferro, manchas esbranquiçadas (eflorescências) devido aos produtos formados, redução de pH do sistema e em estados mais avançados de degradação enfraquecimento, intumescimento, e deslocamento do concreto (CASANOVA *et al.*, 1996; HASPARYK *et al.*, 2003; LIMA, 2009; GOMIDES, 2009). Araujo (2008) citou, ainda, que onde há a presença de armadura a fissuração pode ser orientada na direção do aço.

2.3 Ataque por sulfatos de origem interna: casos de obras

As manifestações patológicas em estruturas de concreto devido ao ataque por sulfatos têm sido verificadas em diversas partes do mundo. Na maioria dos casos, os sulfatos são externos ao concreto, não sendo incomum encontrar concentrações deletérias destes em ambientes urbanos e industriais, como exemplo indústrias de produtos químicos e estações de tratamento de esgoto (DE BELIE *et al.*, 2004; CHANG *et al.*, 2005; PADILLA *et al.*, 2010; YUAN *et al.*, 2013).

Quanto aos sulfatos de origem interna, Brunetaud *et al.* (2012) apresentaram relatos de concentrações significativas de sulfatos presentes em agregados utilizados em concretos, o que torna a reação ainda mais perigosa, uma vez que o agente agressivo já se encontra dentro da estrutura.

Praticamente todas as teorias que buscam descrever o ataque por sulfatos baseiam-se na difusão e na penetração dos sulfatos para dentro da matriz cimentícia. No caso do agregado contaminado ou de outra contaminação que já esteja presente na massa de concreto, as hipóteses

apresentam limitações e o período de indução tende a ser reduzido uma vez que a barreira protetora proporcionada pela porosidade do concreto não parece ter influência significativamente sobre o ataque. Rodrigues *et al.* (2012) relatou que em Quebec – Canadá o ataque foi caracterizado pela deterioração rápida dentro de 3 a 5 anos após a construção de estruturas de concreto.

O conhecimento de casos de ataque por sulfatos de origem interna vem de várias décadas. Em um dos trabalhos mais antigos disponíveis na literatura, Hagerman (1960) relatou o esforço do comitê Sueco de agregados (*Swedish Committee on Aggregates*) em avaliar a adequação de diversos tipos de rochas como agregados em concretos. Segundo o autor, as investigações se iniciaram em 1954, devido à necessidade de caracterizar a agressividade dos agregados disponíveis na região e que estavam sendo utilizados para construções e já apresentavam o surgimento de casos de expansão.

O trabalho experimental desenvolvido pelo comitê consistiu na execução de vigas de concreto armado, utilizando agregados com diferentes teores de pirita ou pirrotita (15 a 20%) e agregados livres destes sulfetos. Os pesquisadores relataram que após 8 meses já era possível visualizar a degradação das vigas que continham sulfetos e após 5 anos estas já estavam totalmente degradadas, enquanto as vigas contendo apenas agregado granítico sem sulfetos, apresentavam-se sem sinais de degradação.

Lugg e Probert (1996) destacaram os casos de edificações construídas entre 1900 e 1950, nas cidades de Cornwall e Devon – Sudoeste da Inglaterra, nas quais se utilizaram sulfetos provenientes de minas de minério da região. A partir da década de 70 apresentaram severos estágios de deterioração, sendo a maioria delas demolidas antes de completarem 50 anos. Durante a década de 80 os desastres ganharam destaque na mídia provocando uma desvalorização dos imóveis construídos durante o período. Por causa do efeito negativo sobre o mercado imobiliário na década de 1980, o *Royal Institute of Chartered Surveyors* (RICS) criou, em 1985, uma comissão para investigar o assunto. Eles definiram que a compreensão dos processos de degradação seria de importância primordial (LUGG e PROBERT, 1996).

Na década de 70, na região de Maresme, próximo a Barcelona, alguns edifícios apresentaram degradação considerável do concreto utilizado nas construções com consequente fissuração do material. Em todos os concretos afetados foram utilizados agregados da pedra *Mont Palau*, que tinha altos teores de sulfetos de ferro (CHINCHÓN *et al.*, 1990; CHINCHÓN *et al.*, 1995; GOMIDES *et al.*, 2005).

No Brasil, foram poucas as publicações no meio técnico sobre os agregados contendo sulfetos minerais usados em estruturas de concreto. O caso mais antigo refere-se à barragem do Rio Descoberto, próxima à cidade de Brasília-DF e concluída em 1974. Alguns anos após a construção observaram-se vazamentos no paramento de jusante da barragem. As causas foram atribuídas à ação conjunta da água e a presença de pirita em agregados utilizados no concreto da barragem (KIFURRI, 2003; GOMIDES, 2009).

No trabalho de Duarte (2011) foi abordado o caso da usina hidrelétrica de Irapé, no vale do Jequitinhonha, Minas Gerais. As características físicas e geológicas do sítio de implantação foram investigadas. Dentre os desafios superados, destacou-se a presença de sulfetos na matriz rochosa do sítio de implantação da usina reveladas a partir das investigações iniciais do maciço.

Por intermédio de ensaios de potencial de geração ácida pelos métodos estático e cinético, os agregados foram classificados como potencialmente geradores de acidez. No trabalho foram abordadas as alternativas práticas para minimizar o efeito dos sulfatos em contato com a obra. Para a confecção do concreto, o uso destes agregados foi descartado.

Moura (2012) comentou que os problemas relacionados à expansão do concreto são de alcance mundial, principalmente, em barragens. Araújo (2008) atribuiu as manifestações em barragens devido ao contato constante do material com a água (umidade necessária para as reações) e as variações de temperatura devido às grandes superfícies expostas.

Foradada (2005) fez um levantamento de casos de barragens que apresentaram algum tipo de mecanismo expansivo e elencou quatro casos de ataques por oxidação de sulfetos: barragem de Fonsagrada, barragem de Graus, barragem de Tavascàn, e a barragem de Torán, todas na Espanha. As barragens de Graus e Tavascàn foram citadas por Ayora *et al.* (1998). A barragem de Fonsagrada foi inaugurada em 1958, sendo uma barragem em arcos múltiplos com contrafortes e altura de 20 m. Os primeiros sinais de ataque por sulfatos surgiram no ano de 1987. Atualmente, encontra-se desativada.

A barragem de Graus foi inaugurada em 1969 e os primeiros efeitos apareceram em 1981. É uma barragem do tipo gravidade e possui altura de 27 m. A barragem de Tabescàn foi inaugurada em 1962 e os sintomas surgiram em 1981. É uma barragem do tipo gravidade com altura de 31 m. Por fim, a barragem de Torán foi inaugurada em 1964. É uma barragem tipo gravidade com altura de 35 m. A barragem apresentou a peculiaridade de que além da oxidação do mineral identificou-se também reação álcali agregado, associada (AYORA *et al.*, 1998).

Gomides (2009) citou os casos do reservatório da barragem de Corin, localizada na Austrália e de uma ponte em Gloucestershire. Na primeira houve a acidificação da água do reservatório para um pH de, aproximadamente, 5. Esta mudança de pH da água foi atribuída à presença de 1% pirita na região de enrocamento da estrutura. Na segunda, houve a deterioração da fundação da ponte construída em 1968. A oxidação da pirita em concentrações de 5% no solo da região foi responsável pelo aumento da concentração de íons sulfato no meio, o que propiciou a formação de taumasita no concreto.

Vásquez (1997, 1999) *apud* Gomides (2009) relatou o caso de duas pontes construídas na Espanha que tiveram que ser demolidas. Em 1974, após a avaliação técnica em uma ponte situada entre Barcelona e Mataró, constatou-se que o concreto desta estrutura apresentava intensa deterioração, sendo os pilares a parte estrutural mais afetada. Em 1989, o mesmo autor inspecionou uma ponte construída sobre o Rio Tordesa, entre Barcelona e Gerona, na qual o concreto se encontrava também em estado de deterioração. Neste último caso o fenômeno foi atribuído à ação sinérgica da oxidação de sulfetos e de reação álcali-agregado (RAA). Duchesne e Fournier (2013) abordaram o caso de conjuntos habitacionais de Trois- Rivières (Québec, Canadá), onde, ao longo dos últimos anos, constatou-se a rápida deterioração das fundações de concreto destas edificações. Segundo o autor, mais de 400 propriedades apresentaram deterioração avançada do concreto exigindo intervenções imediatas. O surgimento das manifestações foi atribuído à presença de teores de pirita e pirrotita nos agregados utilizados na confecção do concreto.

Aguado *et al.* (1996) citaram um exemplo de oxidação da pirita pela ação de bactérias em uma barragem da Austrália. Neste caso, foi identificada a ação das bactérias púrpuras *Chromatium* e *Chorobium*, as quais aceleraram a oxidação da pirita presente no agregado (um quartzito) causando a desintegração do concreto de um túnel de desvio daquela barragem. Em uma ponte na Bélgica foram observadas manchas na superfície do concreto oriundas da presença da pirita. No estudo de Ceukelaire (1991), o autor constatou que a jarosita foi o principal produto formado na interface pasta/agregado, a partir da alteração dos sulfetos.

Tendo em vista que a maioria dos casos relatados de ataque por sulfato de origem interna ser em barragens, Araújo (2008) propôs uma metodologia inovadora para a análise da evolução da expansão neste tipo de estrutura utilizando casos de obra na Espanha. Baseado nos dados obtidos de amostras de campo, o autor modelou a expansão do ponto de vista numérico para as reações devido ao ataque interno por sulfatos. O trabalho é inovador uma vez que se

torna primordial além do avanço no conhecimento sobre os fenômenos também ter a capacidade de prever o comportamento do material sob a influência desta manifestação.

Apesar de a literatura relatar, relativamente, poucos casos de ataque interno por sulfato, quando comparado com outras manifestações patológicas, acredita-se que o número de casos possa ser maior. A dificuldade de identificação da manifestação patológica pode ser atribuída ao pouco conhecimento ainda sobre o tema, a dificuldade de diagnóstico, sendo o problema muitas vezes atribuído a outras causas como a reação álcali agregado (RAA) e ao tempo necessário para o surgimento dos primeiros sinais da manifestação, podendo levar anos até estes serem visíveis.

Neste contexto, a presente Tese de doutorado contribui com o tema fornecendo dados experimentais do comportamento de concretos contendo a fase mineral pirita em sua composição com foco nas primeiras idades, ou seja, no seu período de dormência nos concretos. Define-se “primeiras idades” no escopo deste trabalho análises até 360 dias. Nesta fase, onde a degradação do concreto ainda não é evidente e o processo de fissuração não está propagado por toda a estrutura, mudanças microestruturais e físico mecânicas já estão em desenvolvimento. O conhecimento sobre esta etapa inicial da vida útil do concreto pode contribuir com o meio técnico fornecendo subsídios para a atuação precoce sobre o material em um estágio onde a manifestação patológica não ocasionou sua degradação significativa, havendo a possibilidade de uma intervenção corretiva mais eficaz.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Para alcançar os objetivos propostos no capítulo 1, desenvolveu-se um programa experimental com a definição das variáveis de estudo e os métodos para testar e interpretar as suas respostas. O planejamento experimental, a descrição dos materiais e métodos e a forma de análise dos resultados estão apresentados neste capítulo.

3.1 Caracterização dos materiais

Como agregado miúdo utilizou-se três areias distintas, sendo uma areia de britagem de calcário proveniente da região de Campo Largo (agregado de referência), esta mesma areia com adição de 5% de pirita e, ainda, uma areia proveniente da região de Telêmaco Borba e Ortigueira contendo sulfeto (pirita) em sua composição.

Estes agregados miúdos foram caracterizados por ensaios de determinação da distribuição granulométrica, massa específica e massa específica aparente, determinação da absorção de água, massa unitária e volume de vazios, determinação do material fino que passa através da peneira de 75 μm (material pulverulento), por lavagem, fluorescência de raios X (XRF) e difração de raios X (XRD).

Os ensaios para a determinação da composição granulométrica foram realizados segundo as diretrizes da NBR NM 248 (ABNT, 2003). A massa específica e a massa específica aparente foram analisadas conforme a NBR NM 52 (ABNT, 2009); e coeficiente de absorção de água, conforme NBR NM 30 (ABNT, 2001). Os ensaios para a determinação da massa unitária e o volume de vazios dos agregados miúdos foram realizados segundo as diretrizes da NBR NM 45 (ABNT, 2006) e o teor de material pulverulento, por lavagem do agregado miúdo, foi determinado segundo a NBR NM 46 (ABNT, 2003). A caracterização dos agregados miúdos foi, ainda, executada por meio do XRF e XRD.

O agregado graúdo utilizado para todos os traços foi um granito proveniente da região de Curitiba. A caracterização física e química do agregado graúdo foi executada já com o agregado homogeneizado após a determinação das respectivas massas das parcelas de cada fração granulométrica.

A caracterização da composição granulométrica do agregado graúdo foi realizada conforme a NBR NM 248 (ABNT, 2003). A massa específica, massa específica aparente e o

coeficiente de absorção de água do agregado graúdo foram analisados conforme a NBR NM 53 (ABNT, 2009).

A massa unitária no estado solto, a massa unitária no estado compactado e o volume de vazios do agregado graúdo foram determinados executando-se o procedimento proposto na NBR NM 45 (ABNT, 2006); e o teor de material pulverulento, por lavagem, do agregado graúdo foi determinado segundo a NBR NM 46 (ABNT, 2003). O índice de forma do agregado graúdo foi determinado utilizando-se os procedimentos da NBR 7809 (ABNT, 2006).

A caracterização dos agregados graúdos foi ainda executada por meio das técnicas de XRF e XRD, seguindo os mesmos procedimentos utilizados na caracterização do agregado miúdo.

O aglomerante utilizado foi o cimento Portland CII-F 32. Os resultados de sua caracterização físico-química foram fornecidos pelo fabricante.

A pirita utilizada para a adição à areia foi proveniente da região de Figueira e Ortigueira – PR, sendo um resíduo proveniente do processo de beneficiamento de carvão mineral. O material original possuía granulometria entre 9,5 e 19 mm sendo então beneficiado em britador de mandíbula para a obtenção do material passante na peneira de 4,8 mm, ou com granulometria similar ao da areia. Depois do beneficiamento, a pirita foi acondicionada em câmara seca ($T = (23 \pm 2) ^\circ\text{C}$ e de UR = $(50 \pm 5)\%$) para minimizar o efeito da oxidação superficial do agregado.

O material foi caracterizado por XRF e XRD, seguindo os mesmos procedimentos citados para o agregado miúdo. As análises termogravimétricas e calorimétricas foram realizadas em um analisador térmico simultâneo, marca NETZSCH STA 449 F3 Jupiter, em uma faixa de temperatura entre 20 e 1200 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/ min e em atmosfera oxidante.

A água utilizada para as concretagens foi proveniente da rede pública de abastecimento, fornecida pela empresa Sanepar.

3.2 Planejamento experimental

O mecanismo do ataque por sulfatos de origem interna em estruturas de concreto devido à presença de agregados contaminados com pirita é ainda pouco conhecido pelo meio técnico. Sendo assim, este programa experimental foi dividido em três etapas: (i) caracterização

da reatividade de agregados contendo a fase pirita; (ii) ensaios acelerados em prismas de argamassa e; (iii) investigação do comportamento, em ambiente natural, de corpos de prova de concretos contendo pirita.

Na primeira fase foi discutido e estabelecido o mecanismo de oxidação da pirita bem como a reatividade do agregado. Na segunda fase, houve o procedimento de moldagem de barras de argamassa conforme preconizado pela NBR 13583 (ABNT, 2014), sendo avaliada a eficiência do ensaio para identificar o ataque por sulfatos devido à presença de agregados contaminados, bem como avaliar as configurações alternativas para o ensaio.

Na terceira e última fase corpos de prova cilíndricos de concreto com pirita foram moldados para a avaliação das propriedades do material. Esta fase do trabalho foi planejada de forma a monitorar o desenvolvimento das propriedades mecânicas e microestruturais do ataque por sulfatos em uma estrutura de concreto em exposição ao ambiente natural.

No esquema da Figura 4 está apresentado um resumo das etapas de trabalho propostas nesta pesquisa.

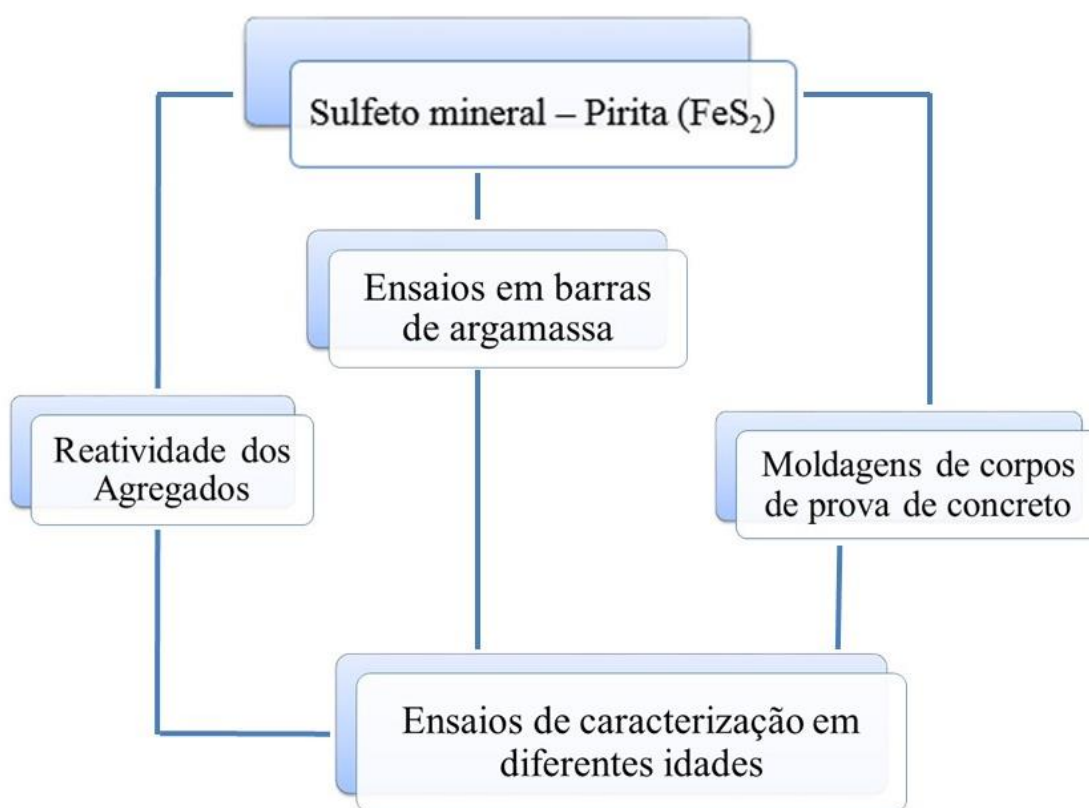


Figura 4: Fases do planejamento experimental da produção de corpos de prova e dos procedimentos de ensaios.

Os ensaios executados foram realizados nos laboratórios LAME/LACTEC, LAME/UFPR, LAMIR/UFPR, C-LABIMU/UEPG e Laboratório Interdisciplinar de Materiais Cerâmicos (LIMAC/UEPG) e Laboratórios de Engenharia Civil da UEPG.

3.3 Variáveis de estudo

A pirita utilizada foi proveniente da região de Figueira e Ortigueira – PR, sendo um resíduo do processo de beneficiamento de carvão mineral. Para o estudo da oxidação da pirita selecionou-se amostras do material original, com granulometria entre 9,5 e 19 mm.

Para o estudo em barras de argamassa, o agregado foi beneficiado em britador de mandíbula para obtenção do material passante na peneira 4,8 mm, granulometria de areia, onde foi analisada a influência do teor de pirita em substituição de areia calcária em quatro percentuais distintos de substituição (0, 1, 5, 10%).

Estes percentuais foram determinados baseados nos trabalhos de Hagerman (1960), Wakizaka *et al.* (1994), Gomides *et al.* (2005), Hasparyck *et al.* (2005), Lima (2009), Faquineli (2010), Duchesne *et al.* (2013), Bragança *et al.* (2013), que apresentam entre 1% e 10% de pirita em agregados. Além da areia com substituição por pirita utilizou-se ainda um agregado de uma pedreira da região de Telêmaco Borba e Ortigueira com teor de pirita entre 1 e 3%, conforme ensaios preliminares. Neste trabalho este agregado será nomeado somente como agregado “Pedreira”.

Além do percentual de substituição de pirita foram avaliadas diferentes configurações para o ensaio de expansão acelerado em barras de argamassa: condições naturais; imersão em solução de sulfato de sódio (concentração de 100 g de Na_2SO_4 por litro) e cal, à 40 °C conforme NBR 13583: 2014; e a imersão em peróxido de hidrogênio (H_2O_2) nas concentrações de 5 e 10% (40 °C). A configuração proposta na NBR 13583: 2014 foi adotada como parâmetro inicial para obtenção de uma metodologia de avaliação do ataque interno.

Na terceira fase foi utilizado para a moldagem do concreto um traço padrão, variando-se o agregado miúdo, sendo: (i) um concreto de referência contendo agregado miúdo isento de pirita; (ii) um concreto com adição de 5% de pirita à areia; e (iii) um concreto com o agregado miúdo Pedreira utilizado na segunda fase.

Durante, aproximadamente, 360 dias foram realizados ensaios periódicos de caracterização buscando monitorar as propriedades e as alterações nos concretos e argamassas.

3.4 Reatividade dos agregados

Para a determinação do teor de sulfatos solúveis nas amostras de areia aplicou-se a metodologia proposta pela NBR 9917 (ABNT, 2009) para identificação de sais, cloretos e sulfatos solúveis utilizando-se cromatografia iônica de alta eficiência (HPIC). Nesta análise, o agregado foi caracterizado na mesma granulometria que utilizado nos demais experimentos, sendo para cada análise executado um quarteamento para a seleção da amostra de análise.

Procedeu-se, ainda, sobre os agregados a análise petrográfica, segundo a NBR 7389 (ABNT, 2009). Nas análises foram obtidas as caracterizações mesoscópicas das rochas complementadas pela análise microscópica por seção delgada por luz transmitida. Para a aquisição das imagens utilizou-se um microscópio petrográfico Carl Zeiss, modelo AXIO imager.A2m e um sistema de captura e de tratamento de imagem *AxioVision*.

A reatividade álcali-agregado foi determinada conforme a NBR 15577-5 (ABNT, 2008). Segundo a norma, a quantidade de cimento para o ensaio deve ser de 440 g e a de agregado de 990 g, representada pela soma das várias faixas granulométricas, para uma relação $a/c = 0,47$. O cimento utilizado foi o CII-F 32.

Para este estudo foram mantidas as proporções de materiais recomendadas na norma, utilizando-se como areia os agregados miúdos selecionados para a pesquisa. Para avaliar se a presença de teores adicionais de mineral com sulfeto no agregado Pedreira potencializava a reatividade álcali-agregado, procedeu-se, também, sobre esta areia a adição de pirita em teores de 5 e 10%. As barras ficaram imersas todo período de ensaio em um banho termorregulador com temperatura controlada e mantida em $(80 \pm 2) ^\circ\text{C}$ em solução de NaOH p.a., na concentração de 40,0 g para cada litro de água destilada. O aparato utilizado para as medições foi um pórtico metálico com um relógio comparador de comprimento, com precisão de 0,001 mm.

Após o quarteamento de 1000 g do mineral, foram selecionados, aleatoriamente, fragmentos de agregados retirados da câmara seca. Os mesmos foram seccionados para a análise de sua morfologia por microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo, FEG SEM, antes (câmara seca) e após a sua exposição em ambiente laboratorial, buscando-se monitorar as mudanças superficiais decorrentes da oxidação. As imagens foram obtidas com o uso de um microscópio FEG SEM, Tescan, Mira 3, com detectores SE, BSE e microsonda analítica de raios-X Oxford X-Maxⁿ 50 (EDS), com metalização das amostras.

Para a análise do potencial de geração ácida das amostras foram utilizadas metodologias de ensaios estáticos e dinâmicos. Para os ensaios estáticos as metodologias, foram: i) teste de geração líquida de ácido ou pH NAG e, ii) determinação de pH em pasta. Os ensaios dinâmicos, foram: i) coluna de lixiviação e, ii) extrator Soxhlet.

O teste de geração líquida ou pH NAG, proposto por Miller *et al.* (1997), consiste na oxidação total do mineral por peróxido de hidrogênio (H_2O_2) com concentração de 15%, em volume. As soluções foram aquecidas com o uso de uma chapa aquecedora, observando o cessar do borbulhamento, ou seja, a decomposição completa do peróxido de hidrogênio. Depois do processo de oxidação, procedeu-se a leitura de pH da amostra.

Por fim, a amostra foi titulada com NaOH à 0,01 mol/ l até atingir pH de 4,5. A amostra analisada foi de 0,5 g, obtida por meio de quarteamento, em 50 ml de solução de H_2O_2 . A determinação do potencial de geração de ácido, expresso em kg H_2SO_4 /t foi definido conforme a metodologia apresentada por Lima (2009) e expressa na (Equação 5).

$$NAG = \frac{49xVxM}{W} \quad \text{(Equação 5)}$$

Onde:

V = volume de NaOH titulado

M = Molaridade de NaOH utilizado na titulação

W = Massa da amostra

A determinação do “pH em pasta”, apresentado por Sobek *et al.* (1978), identifica o grau de alcalinidade das amostras fornecendo indicativo do caráter ácido do material. Os resultados são obtidos pela medição direta do valor de pH de uma mistura de água destilada e o agregado de análise, em diferentes tempos de observação. A metodologia proposta por Sobek indica as medições a cada 15 min após o preparo da mistura até completar 1 h de ensaio, totalizando 4 medições. Neste trabalho, adotou-se além do previsto na metodologia, após a primeira hora, as medições a cada hora até estabilização dos valores de pH.

O ensaio de drenagem ácida dinâmico de coluna de lixiviação foi executado conforme proposta de Summers e Bonelli (1997). A metodologia consistiu na disposição de uma amostra de mineral em uma coluna de água destilada, conforme mostrado na Figura 5a, e a coleta do líquido lixiviado na parte inferior da coluna.

A solução foi analisada quanto ao seu pH e a condutividade elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$), com leituras semanais até a estabilização dos valores e em um tempo mínimo de 5 semanas. Na Figura 5b está apresentado um esquema do aparato de ensaio de coluna de lixiviação. As amostras utilizadas nestas análises foram de 30 g em 100 ml de água destilada. Após as análises semanais a solução analisada retornou para o aparato, mantendo-se assim o nível da coluna.



Figura 5: Coluna de lixiviação do procedimento de drenagem ácida dinâmico proposto por Summers e Bonelli (1997), sendo: (a) esquema de ensaio; (b) ensaio em execução.

Por fim, o extrator Soxhlet, proposto por Hornberger e Brady (1998), consistiu na simulação da ação de chuvas sobre a amostra por lixiviação contínua. O ensaio foi dividido em três etapas: i) na primeira, há a simulação das condições atmosféricas sendo que a lixiviação ocorre pela precipitação oriunda da condensação do vapor no tubo condensador; ii) equivale às variações de nível que a solução está submetida no ciclo e; iii) na última etapa ocorre a imersão completa da amostra.

Após a etapa três, a solução atinge o nível de curva do extrator e retorna ao balão volumétrico reiniciando o ciclo. O tempo de ciclo é de aproximadamente 8 h. Após o ciclo finalizado, a solução é analisada quanto ao pH e à condutividade elétrica. Um esquema do extrator está apresentado na Figura 6a e a execução de ensaio consta na Figura 6b.

As medidas de pH realizadas em todos os testes foram feitas com pHmetro digital Tecnal modelo TEC-5 com eletrodo de solução eletrolítica de KCl. As análises de condutividade foram executadas com condutivímetro Tecnocon, modelo mCA150, com eletrodo de solução eletrolítica de KCl, padrão de $146,9 \mu\text{S}$, constante k de 1,093 e coeficiente de variação de 2,10%.

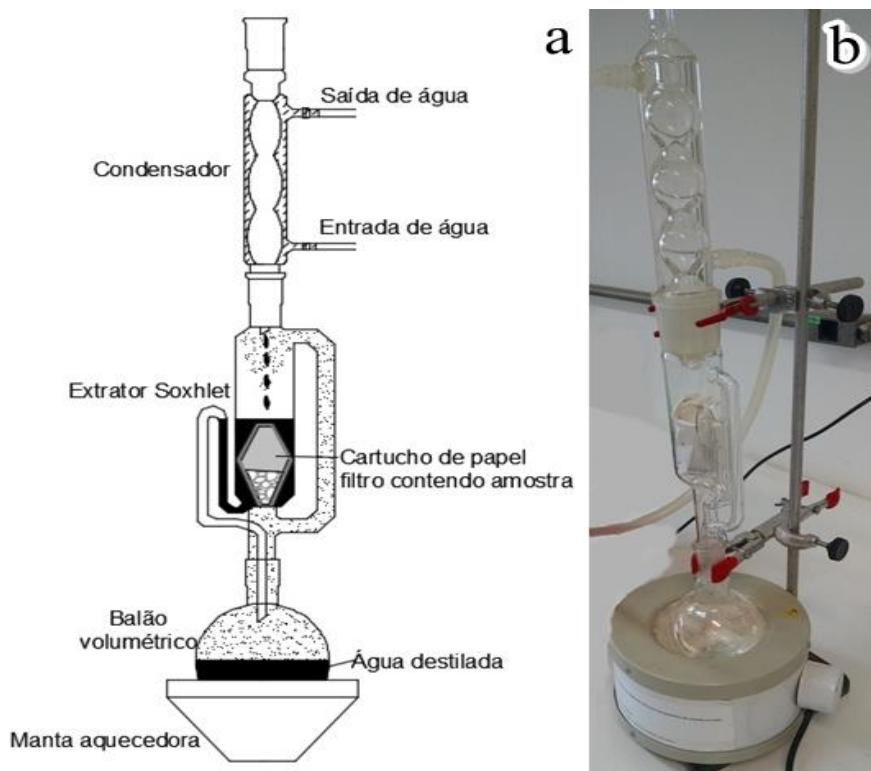


Figura 6: Ensaio de simulação da ação da água da chuva por meio de um Extrator Soxhlet, conforme proposto por Hornberger e Brady (1998), sendo: (a) esquema de ensaio; (b) ensaio em execução.

3.5 Ensaios de ataque por sulfatos em barras de argamassa

A avaliação do efeito do ataque por sulfatos de maneira acelerada é uma demanda da comunidade científica, uma vez que a especificação de materiais para a dosagem de concreto exige conhecimentos acerca da reatividade dos materiais em compostos cimentícios e seu comportamento em condições ambientais agressivas.

A NBR 13583 (ABNT, 2014) recomenda uma metodologia para a avaliação do ataque por sulfatos de origem externa, não havendo, no entanto, uma metodologia normalizada para a avaliação do ataque por sulfatos de origem interna, na presença de sulfetos, em concretos e argamassas. Apesar da NBR 13583 não contemplar o ataque interno, inicialmente adotou-se esta metodologia como partida para a determinação de uma configuração que atendesse aos requisitos do ataque por sulfetos de origem interna.

Nesta etapa do trabalho foi discutido o comportamento de barras de argamassa com os teores de pirita em substituição a areia (0, 1, 5, 10%) quando submetidos ao ensaio acelerado conforme NBR 13583 e, a partir da metodologia normalizada, propostas alterações que permitiram avaliar o efeito da oxidação da pirita em barras de argamassa. Na Tabela 1, estão apresentadas as configurações dos ensaios em barras de argamassa.

Tabela 1: Configurações de ensaio de expansão em barras de argamassa de cimento Portland CII-F 32.

Metodologia	Solução	Ciclos semanais	Duração (dias)
NBR 13583*	Na ₂ SO ₄	7 dias em solução à 40 °C	42
NBR 13583*	Água saturada com cal	7 dias em solução à 40 °C	42
1	H ₂ O ₂ 5%	1 dia em solução H ₂ O ₂ à temperatura ambiente; 6 dias em estufa à 40 °C	42
2*	H ₂ O ₂ 5%	1 dia em solução H ₂ O ₂ à temperatura ambiente; Restante em solução resultante de H ₂ O ₂ à 40 °C	42
3*	H ₂ O ₂ 10%	1 dia em solução H ₂ O ₂ à temperatura ambiente; Restante em solução resultante de H ₂ O ₂ à 40 °C	42
4	-	Ambiente natural	360

* imersão durante todo o tempo de análise na solução específica. Sem ciclos de molhagem e secagem.

Em todas as configurações propostas foram utilizados parâmetros de dimensão das barras, os procedimentos de moldagem e de cura inicial conforme NBR 13583. A normativa estabelece a moldagem de prismas de argamassa com dimensões de (25 x 25x 285) mm e traço de 1 (uma) parte de cimento para 3,2 partes de agregado miúdo. A relação água/cimento foi de 0,60. Para a composição do agregado miúdo contendo os diferentes teores de sulfeto, a substituição da areia por pirita foi procedida em massa.

Para cada percentual de substituição de pirita em substituição à areia, foram moldados 6 prismas de argamassa, sendo que para o envelhecimento natural moldaram-se 2 barras de argamassa adicionais para a caracterização microscópica da evolução do ataque.

As misturas foram executadas em argamassadeira atendendo as recomendações da NBR 7215 (ABNT, 1996). A moldagem procedida em duas camadas de altura aproximadamente iguais e o adensamento foi feito com soquete polimérico. Para o rasamento da superfície utilizou-se régua metálica. As condições do ambiente para estes procedimentos foram de T = (22 ± 2) °C e UR >50%.

A cura dos corpos de prova foi feita em 2 etapas (NBR 13583): i) 2 dias em câmara úmida a uma condição de temperatura ambiente de $(22 \pm 2)^\circ\text{C}$ e de UR $>95\%$; e de 12 dias em água saturada com cal, conforme recomendação normativa. Depois de finalizada a cura dos corpos de prova, foram realizadas as primeiras leituras do comprimento das barras, as quais foram estabelecidas como referência para as demais análises. O pórtico comparador para a medida de variação de comprimento das barras de argamassa foi composto por um relógio comparador digital com resolução de 0,001 mm, que foi calibrado com uma barra padrão de aço (Figura 7a).

Buscando-se minimizar o efeito de variação de temperatura do ambiente externo e das condições aceleradas, as barras de argamassa ficaram expostas ao ambiente laboratorial $((22 \pm 2)^\circ\text{C}$ e de UR $>50\%$), durante 1 h, a fim de estabilizar suas temperaturas, antes da execução das leituras. Os valores de expansão de cada barra de argamassa em cada idade foram resultados da média de três leituras por barra (Figura 7b).

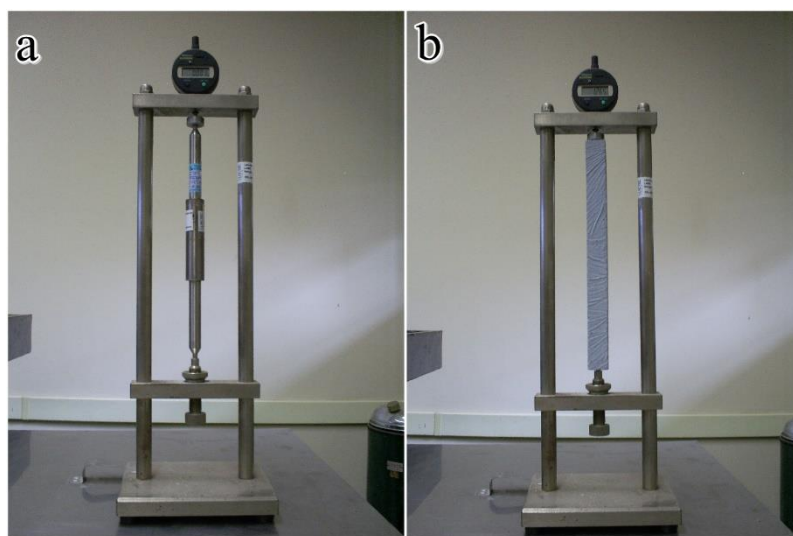


Figura 7: Pórtico com relógio comparador para as leituras de variação linear em barras de argamassa: (a) com barra padrão de calibração e, (b) com barra de argamassa.

Depois da leitura inicial, os corpos de prova de argamassa foram submetidos às condições de ensaio apresentadas na Tabela 1. O recipiente para armazenagem dos corpos de prova imersos nas soluções de ensaio foi confeccionado em PVC com fechamento no topo. As leituras foram executadas semanalmente até completar 42 dias de exposição para os ensaios acelerados.

Para o monitoramento do envelhecimento natural de barras de argamassa, o envelhecimento dos corpos de prova ocorreu em ambiente atmosférico natural, conforme Figura 8, por 360 dias, a uma temperatura entre 10°C e 30°C e com uma umidade relativa entre

60 e 95% (INMET, 2015), ao invés de suas imersões em solução aquosa. A opção pela exposição em ambiente natural e externo foi definida buscando-se contemplar uma quantidade maior de variáveis influentes no processo de degradação do material.



Figura 8: Barras de argamassas em envelhecimento natural expostas em ambiente externo.

3.6 Monitoramento do ataque por sulfatos de origem interna em concreto

Para a avaliação do ataque por sulfatos de origem interna em presença de pirita foram moldados três traços de concretos variando-se o agregado miúdo, sendo um concreto de referência com agregado miúdo isento de pirita, um concreto com adição de 5% de pirita à areia e um concreto com agregado miúdo com teor aproximado de 1 a 3% de pirita em sua composição. O traço adotado foi baseado no trabalho de Bragança (2014). A composição do concreto foi de 1: 1,46; 3,55: 0,57, com um consumo de cimento de 356 kg/ m³.

O ataque por sulfatos de origem interna é identificado, normalmente, somente após o período de dormência e o início do processo de fissuração das peças. Para tanto, a caracterização das propriedades físicas do concreto, expostos a condições naturais de envelhecimento, foi avaliada em várias idades entre 28, 120, 240 e 360 dias.

Todo o concreto utilizado nesta pesquisa foi confeccionado em betoneira, para garantir a homogeneidade da mistura. Foi realizado, para cada traço moldado, o ensaio de abatimento do tronco de cone (Slump Test) e de massa específica do concreto no estado fresco (γ_{fresco}). Na Tabela 2, estão contidas as principais informações referentes ao processo de moldagem dos concretos.

Em função da mudança do agregado miúdo utilizado, durante as concretagens foi necessária a tomada de decisão por manter a relação água/cimento constante em detrimento do abatimento, sendo que este último variou em função das diferentes características do agregado miúdo como granulometria, material pulverulento e absorção. Acredita-se que esta decisão não afetou as análises dos resultados uma vez que a relação água/cimento é o fator predominante no desenvolvimento das propriedades do concreto. A umidade dos agregados foi corrigida e as temperaturas dos materiais foram registradas.

Tabela 2: Informações relativas do concreto no estado fresco durante o processo de moldagem dos corpos de prova com o traço padrão.

Traço	Material	Umidade (%)	Temperatura (°C)	γ_{fresco}^* (kg/m³)	Abatimento (mm)	Teor de ar ^{**} (%)
Pedreira	Cimento	-	17,1	-	-	0,51
	Areia	5,5	-	-	-	
	Brita	0,8	-	-	-	
	Água	-	18,0	-	-	
	Concreto	-	18,5	2414	55	
	Ambiente	83,0	16,0	-	-	
Ref. + 5% de pirita	Cimento	-	18,2	-	-	0,33
	Areia	3,2	-	-	-	
	Brita	1,4	-	-	-	
	Água	-	18,5	-	-	
	Concreto	-	19,5	2394	110	
	Ambiente	74,5	20,0	-	-	
Referência	Cimento	-	19,2	-	-	2,60
	Areia	3,0	-	-	-	
	Brita	0,9	-	-	-	
	Água	-	19,1	-	-	
	Concreto	-	19,5	2339	195	
	Ambiente	68,0	17,7	-	-	

* Massa específica no estado fresco

** Obtido conforme NBR 9833 (ABNT, 2009)

Depois da moldagem os corpos de prova foram mantidos em laboratório e desformados após 24 h e, então, acondicionados em câmara úmida até a idade de 28 dias. Nesta idade, foram executados os primeiros ensaios de caracterização e os demais corpos de prova foram acondicionados em ambiente externo, nas mesmas condições das argamassas de envelhecimento natural, até as respectivas datas de ensaio.

Para a caracterização das propriedades físicas do concreto foram executados os ensaios de compressão axial (NBR 5739: 2007), tração por compressão diametral (NBR 7222: 2011), módulo de elasticidade estático (NBR 8522: 2003) e dinâmico (BS 1881, 1986; ASTM C 597,

2009), absorção por imersão (NBR 9778: 2005), absorção por capilaridade (NBR 9779: 1995) e permeabilidade (NBR 10786: 2013).

Foram ensaiados 3 corpos de prova por metodologia em cada idade de monitoramento. Os corpos de prova foram cilíndricos de dimensões (10 x 20) cm, com exceção dos corpos de prova para o ensaio de permeabilidade cujas dimensões foram de (15 x 30) cm. Para os ensaios de resistência à compressão, tração e de módulo de elasticidade estático, utilizou-se uma prensa marca EMIC, modelo PC 200 com capacidade de avaliação de até 200 tf, com controle de velocidade de aplicação de carga.

Para a determinação do módulo de elasticidade dinâmico foi determinada a velocidade de propagação de onda de ultrassom no interior dos corpos de prova de concreto, normalizada pela NBR 8802 (ABNT, 1994). Os corpos de prova utilizados para o monitoramento de ultrassom foram os mesmos em todas as idades e mantidos no ambiente externo junto aos demais corpos de prova. Adotou-se o procedimento de leitura por transmissão direta, posicionando os transdutores de 54 kHz em faces opostas, uma vez que nesta configuração as ondas foram recebidas com mais intensidade. Para melhorar o contato entre o transdutor e as faces do concreto utilizou-se um gel próprio para este fim. O equipamento utilizado foi um Pundit Lab⁺ da Proceq com software Punditlink 2.4.

Depois dos procedimentos de ensaio, as amostras de concreto foram selecionadas e preparadas para a caracterização físico-química. Após a ruptura por compressão, os corpos de prova foram levados ao equipamento de abrasão los Angeles e pulverizados. As amostras passantes na peneira 200 (0,075 mm) foram separadas e utilizadas para as análises. As técnicas utilizadas foram a XRF, o XRD, a espectroscopia Raman, a porosimetria por intrusão de mercúrio e a FEG SEM com EDS.

O ensaio de XRF é semi quantitativos em espectrômetro PANalytical Axios Max e foi executado em pastilhas de pó prensados e o ensaio de XRD por meio de análise mineralógica das fases químicas presentes em difratômetro PANalytical EMPYREAN em pastilhas de pó prensados. O preparo das amostras para a coleta dos difratogramas foi realizado pela prensagem manual no próprio porta-amostra. A mensuração foi realizada entre 5° e 75° em varredura angular 2 θ , com passo de 0,02° 2 θ e tempo por passo de 1 s. Na análise foi utilizado um tubo com ânodo de cobre, 40 kV/30 mA e uma fenda divergente de 1°. As fases químicas minerais foram identificadas por comparação com os padrões do ICDD (*International Centre for Diffraction Data*).

Para a análise por espectroscopia Raman, o equipamento utilizado foi um espectrômetro dispersivo Raman com microscopia óptica Bruker Senterra com sistema confocal e com três grades internas de difração. Utilizou-se um laser verde de 532 nm, no modo 400a, com abertura de 50 μm e um tempo de 5 s, sob uma potência de 20 mW. Foram testados 16 pontos por amostra, obtidos aleatoriamente e definidos pelo sistema do equipamento, apresentando assim os espectros característicos. Os picos característicos de cada composto foram identificados por comparação com os padrões do RRUFF (*RRUFF Sample Data*) e CNISM (*Mineral Raman DataBase*).

A porosidade das amostras foi determinada em porosímetro por intrusão de mercúrio Micromeritics AutoPore IV 9500. As imagens em microscopia foram obtidas com o uso de um microscópio FEG SEM, Tescan, Mira 3, com detectores SE, BSE e microsonda analítica de raios-X Oxford X-Maxⁿ 50 (EDS), com metalização superficial das amostras. As amostras para ambos os testes foram preparadas pela redução de amostras dos corpos de prova de concreto com serra de precisão. Para as análises em FEG as faces analisadas são as de superfície de ruptura.

Para a análise estatística foi utilizado o Teste de Tukey com 5% de probabilidade de erro. O software utilizado foi o ASSISTAT Versão 7.7 beta (2015) desenvolvido pelo Professor Francisco Silva da Universidade Federal de Campina Grande.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização dos materiais

O aglomerante selecionado foi o cimento Portland CII-F 32. Os resultados de sua caracterização físico-química estão apresentados na Tabela 3. Todos os índices da caracterização do cimento encontraram-se dentro dos limites recomendados pelas especificações técnicas.

Tabela 3: Caracterização físico química do cimento CII-F-32 (ITAMBÉ. 2014).

Ensaio Químico											
Perda ao Fogo		Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	CaO Livre	Equiv. Alcal	Resíduo Insolúvel	
%		%	%	%	%	%	%	%	%	%	
5,05		4,43	18,83	2,64	60,68	4,98	2,83	0,73	0,61	1,78	
Ensaio Físico											
Massa Especif.	Exp. Quente	Início de pega	Fim de pega	Cons. Normal	Blaine	Retido na # 200 # 325		1 dia	3 dias	7 dias	28 dias
g/cm³	Mm	h:min	h:min	%	cm²/g	%	%	MPa	MPa	MPa	MPa
3,11	0,50	3:35	4:00	26,4	3,140	3,00	14,70	13,7	26,9	32,5	41,3

O agregado graúdo utilizado é uma brita de origem granítica. Na Tabela 4, está apresentada a caracterização física do agregado graúdo. O resultado da caracterização da composição granulométrica do agregado graúdo está apresentado na Figura 9. O agregado possui módulo de finura de 6,3, diâmetro máximo característico de 19 mm e índice de forma de 2,4.

Tabela 4: Caracterização física do agregado graúdo.

Massa específica (g/cm ³)		Absorção (%)	Teor de pulv. Final (%)
Seca	Aparente		
2,64	2,61	0,40	0,60
Massa unitária ((kg/m ³)		Índice de volume de vazios (%)	
Estado solto	Estado compactado	Estado solto	Estado compactado
1470	1541	44,2	41,5

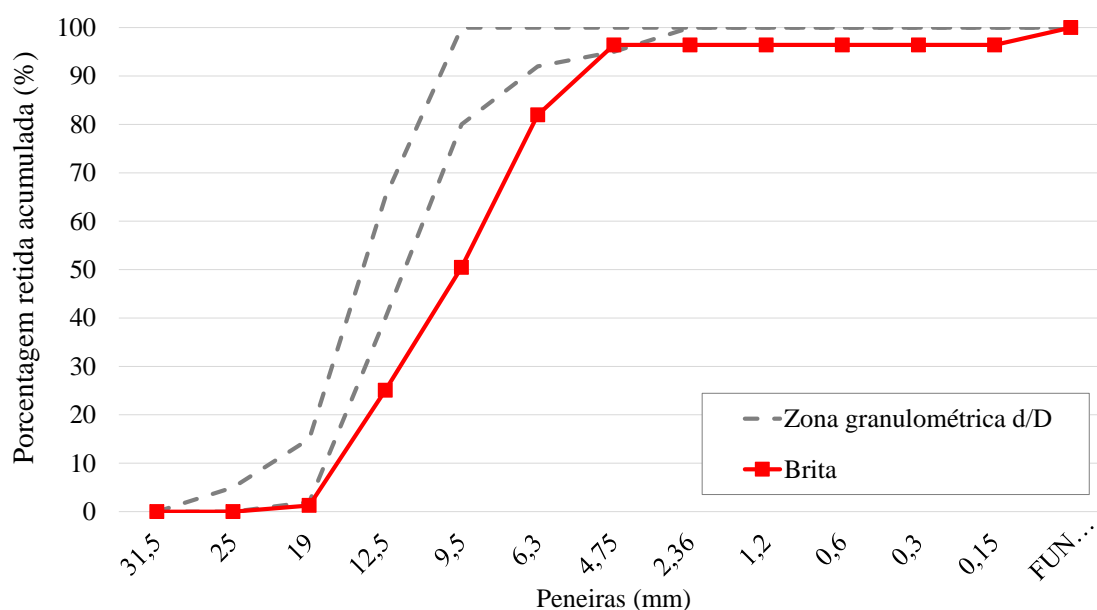


Figura 9: Curva de distribuição granulométrica do agregado graúdo, conforme NBR 7211 (ABNT, 2009) e limites da zona granulométrica d/D (menor/ maior dimensão do agregado graúdo).

Os resultados dos óxidos principais identificados por XRF no agregado graúdo estão apresentados na Tabela 5. Por XRD (Figura 10) e por comparação com os padrões do ICDD (*International Centre for Diffraction Data*), os principais minerais identificados foram os cristais de quartzo (SiO_2), plagioclásio, feldspato alcalino e provável presença de caulinita. O resultado obtido por análise petrográfica está apresentado na Tabela 6.

Tabela 5: Caracterização química do agregado graúdo por fluorescências de raios X.

SiO_2 (%)	Al_2O_3 (%)	Fe_2O_3 (%)	CaO (%)	MgO (%)	K_2O (%)	Na_2O (%)	TiO_2 (%)	MnO (%)	P_2O_5 (%)	P.F (%)
70,84	15,73	1,02	1,43	0,31	3,63	5,52	0,19	0,02	0,07	1,07

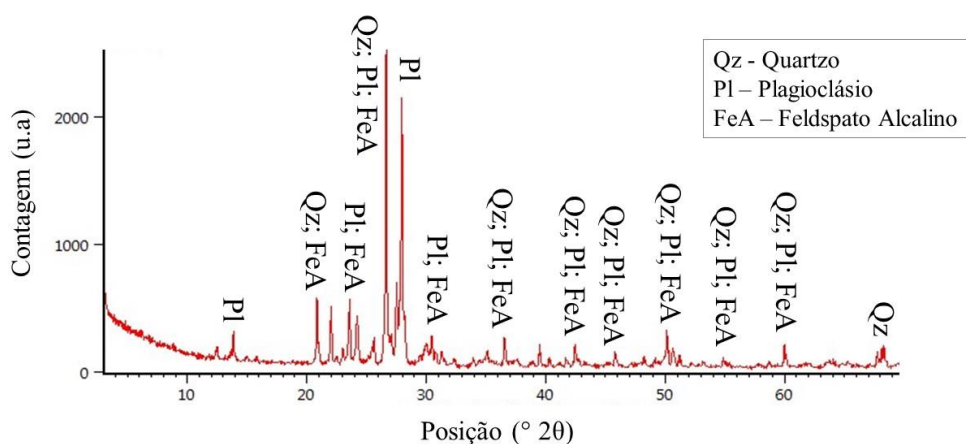


Figura 10: Composição mineralógica do agregado graúdo obtidos por XRD.

Tabela 6: Composição mineralógica total, em porcentagem, do agregado graúdo, obtida por análise petrográfica.

	Mineral	(%)	Mineral	(%)
Principal	Quartzo	40	Oligoclásio (plagioclásio)	20 a 25
	Feldspato alcalino	30	-	-
Subordinada	Clorita	5	Titanita	Traços
	Minerais opacos	2 a 3	Carbonato	Traços
	Sericita	traços	Zircão	Traços
	Epidoto	traços	Apatita	Traços

Na Tabela 7, estão apresentados os resultados da caracterização física dos agregados miúdos e na Figura 11 constam as curvas granulométricas destes agregados. Todos os agregados possuíram diâmetro máximo característico de 2,4 mm e encontram-se dentro dos limites da zona utilizável, conforme especificações da NBR 7211 (ABNT, 2009). O agregado Pedreira apresenta massa específica superior enquanto o agregado de referência teve um coeficiente de absorção de água inferior aos demais.

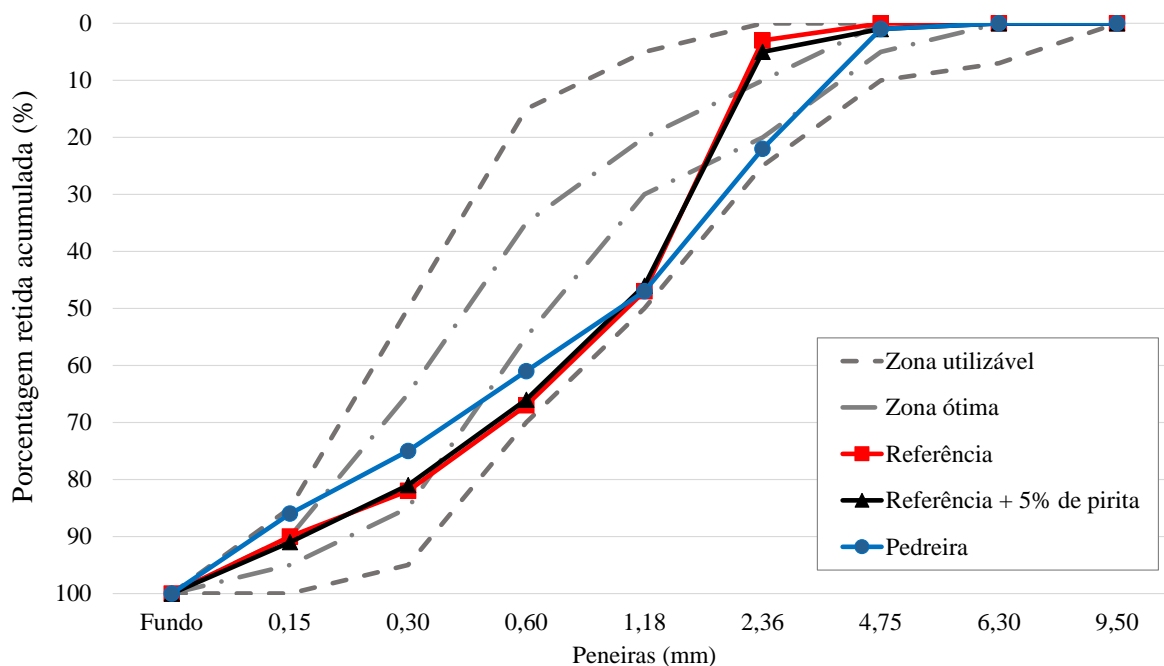


Figura 11: Curva de distribuição granulométrica dos agregados miúdos, conforme NBR 7211 (ABNT, 2009).

Tabela 7: Caracterização física dos agregados miúdos.

Propriedade	Agregado miúdo		
	Ref	Ref + 5% de pirita	Agregado Pedreira
Massa específica (g/cm ³)	2,66	2,70	2,96
Absorção (%)	0,60	1,10	1,20
Massa unitária (pap) (kg/m ³)	1720	1770	1870
Índice de vazios (%)	35,4	34,4	36,8
% de material pulverulento	6,60	-	16,90
Módulo de finura	2,90	2,90	2,93

Pela caracterização química e mineralógica dos agregados miúdos, executadas por meio das técnicas de XRF (Tabela 8), XRD (Tabela 9 e Figura 12) verificar as diferenças existentes entre os de referência e da Pedreira. O agregado Pedreira pôde ser caracterizado ainda por análise petrográfica (Tabela 10). O agregado de referência apresentou perda ao fogo de, aproximadamente, 41%, sendo esta, resultante da sua origem mineralógica predominante que é de CaCO₃, cuja perda ao fogo está fundamentada na eliminação do CO₂ pela decomposição térmica do carbonato e formação do respectivo óxido de cálcio. Por outro lado, a análise química do agregado Pedreira resultou na identificação das fases químicas majoritárias constituídas, basicamente por óxidos mais estáveis termicamente, como o SiO₂, Fe₂O₃ e Al₂O₃ e, por isso, com baixa perda ao fogo (< 1%).

Tabela 8: Compostos identificados por fluorescências de raios X dos agregados miúdos.

Amostra	SiO ₂ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	TiO ₂ (%)	MgO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	P ₂ O ₅ (%)	SO ₃ (%)	P.F (%)
Ref.	5,84	0,97	1,69	45,47	0,10	4,29	0,03	0,35	0,07	-	40,69
Pedreira	47,10	18,30	13,00	9,10	3,20	2,80	2,50	1,50	0,80	0,30	0,81

Tabela 9: Minerais identificados por difração de raios X dos agregados miúdos.

Referência	Pedreira
Calcita – CaCO ₃	Andesina/ labradorita (Plagioclásio) – (Na,Ca)(Si,Al) ₄ O ₈ / (Na,Ca)(Si,Al) ₄ O ₈ /
Dolomita – CaMg(CO ₃) ₂	Diopsídio/ Augita (Piroxênio) – CaMgSi ₂ O ₆ / (Ca, Na)(Mg, Fe, Al, Ti)(Si, Al) ₂ O ₆
Quartzo – SiO ₂	Ilmenita – Fe ⁺⁺ TiO ₃
Muscovita - KAl ₂ Si ₃ AlO ₁₀ (OH,F) ₂	Quartzo – SiO ₂ Argilomineral

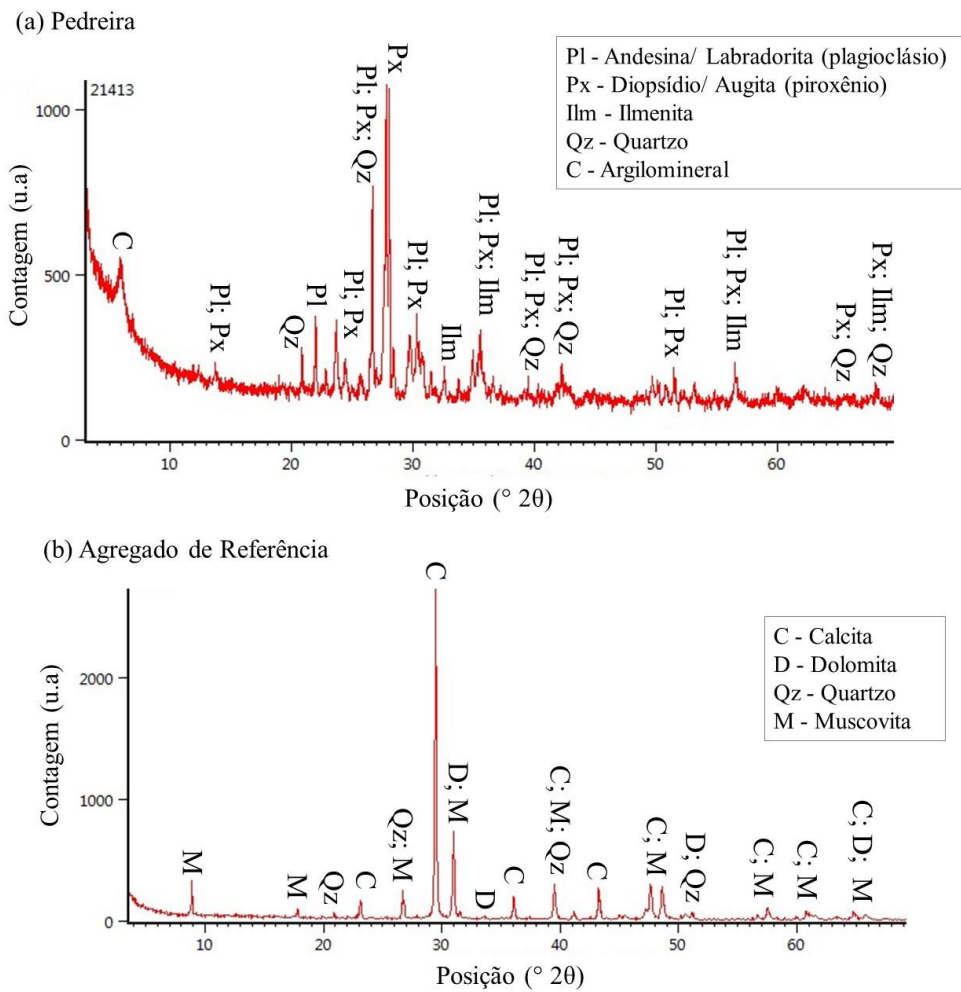


Figura 12: Composição mineralógica dos agregados miúdos obtidos por XRD: (a) Agregado Pedreira e; (b) Agregado de Referência.

Tabela 10: Composição mineralógica total, em porcentagem, do agregado Pedreira, obtida por análise petrográfica.

		Amostra				
Mineral		1	2	3	4	5
Principal	Labradorita (plagioclásio)	45	45	50	50	55
	Augita (Piroxênio)	40	40	40	45	40
Subordinada	Minerais opacos	5	5	5	5	5
	Quartzo + Feldspato	5 a 10	5 a 10	5	< 1	< 1
	Argilomineral	2 a 3	2 a 3	-	-	-
	Apatita	Traços	Traços	Traços	Traços	Traços
	Clorita	< 1	< 1	< 1	< 1	-
	Sericita	< 1	< 1	< 1	< 1	-
	Carbonato	< 1	< 1	< 1	< 1	-
	Anfibólio	-	< 1	-	-	-
	Epídoto	-	-	< 1	< 1	-

A análise das fases químicas da pirita, por XRD (Figura 13), utilizada para a adição à areia e proveniente da região de Figueira indicou que o mineral é basicamente pirita (FeS_2), porém, com provável presença de quartzo - SiO_2 , gipsita - $\text{CaSO}_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$, e calcita - CaCO_3 . O resultado de sua caracterização química está apresentado na Tabela 11.

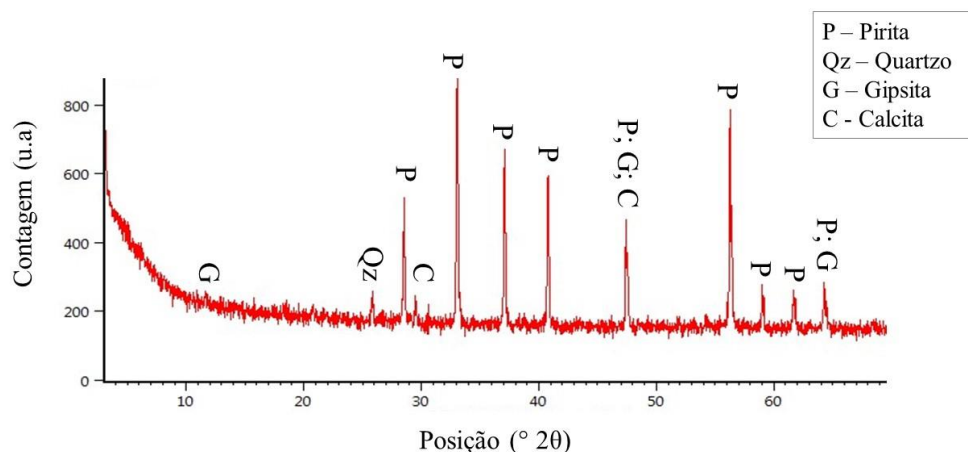


Figura 13: Composição mineralógica da pirita obtida por XRD.

Tabela 11: Caracterização química da pirita por XRF.

SO_3 (%)	Fe_2O_3 (%)	SiO_2 (%)	CaO (%)	Al_2O_3 (%)	As_2O_3 (%)	ZnO (%)	Na_2O (%)	K_2O (%)	MnO (%)	TiO_2 (%)	P.F (%)
35,50	20,40	1,50	1,40	0,60	0,20	0,10	0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	40,00

Sabendo-se que juntamente com a pirita o material possuía um teor de material carbonoso, isto indicado inclusive pela perda ao fogo de 40%, procedeu-se análise por termogravimetria a fim de identificar o grau de pureza do material. Na Figura 14 está apresentado o resultado obtido da perda de massa por termogravimetria.

Segundo Peterson (2008), a perda de massa da pirita a partir de 450°C em presença de oxigênio, deve-se à decomposição do mineral e à formação de pirotita (FeS) e SO_2 e expressa na (Equação 6). Assim, o S teórico presente é descrito na (Equação 7).



$$\begin{array}{ccc} 120 \text{ g} & 32 \text{ g} & \\ 100 \% & \text{X} = 26,7\% \text{ teórico} & \end{array} \quad (\text{Equação 7})$$

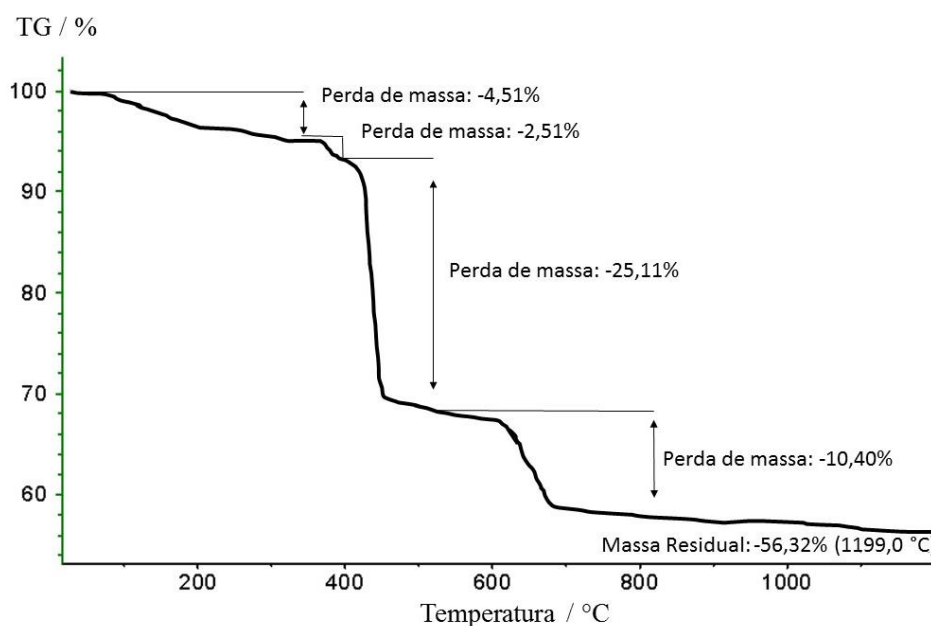


Figura 14: Caracterização por termogravimetria do material contendo pirita.

Da curva TG, tem-se a perda de massa de 25,11% de S. Por cálculos estequiométricos (Equação 7) identificou-se, na amostra, um teor médio de pirita em torno de 94%, em massa.

$$\begin{array}{rcl} 120 \text{ g} & 32 \text{ g} & \\ X = 94,16\% & 25,11\% & \text{(Equação 8)} \end{array}$$

4.2 Fase 1 - Caracterização da reatividade dos agregados

Os resultados de identificação de sais, cloretos e sulfatos solúveis nas amostras de agregado miúdo, conforme NBR 9917 (ABNT, 2009), encontram-se na Tabela 12, sendo os valores de porcentagem em massa.

Tabela 12: Sais, cloretos e sulfatos solúveis em agregados miúdos.

Granulometria	Amostra	Ref.	Ref. + 5%	Pedreira
Agregado miúdo	Cloretos solúveis (%)	< 0,005	< 0,005	< 0,005
	Sulfatos solúveis (%)	0,020	1,290	0,040

Verificou-se que o agregado Pedreira apresentou teor de sulfatos solúveis muito próximo ao do agregado de referência e seus valores foram inferiores ao do agregado com

adição de 5% de pirita. Para o agregado Pedreira o teor foi relativamente baixo e menor do que o limite proposto pela NBR 7211 (ABNT, 2009) de 0,1% em relação ao agregado.

O valor obtido para este agregado pode ser explicado pela heterogeneidade das rochas que compõem o material beneficiado para a produção do agregado miúdo. Esta hipótese foi reforçada com as análises petrográficas de cinco amostras de rochas coletadas em pilha de agregados no mesmo local de origem do agregado Pedreira, das quais apenas duas apresentaram sulfeto de ferro em sua composição em teores que podem variar de 1 a 5%. Na Figura 15, encontram-se as imagens obtidas pela análise petrográfica de uma amostra do agregado Pedreira isento de sulfeto de ferro.

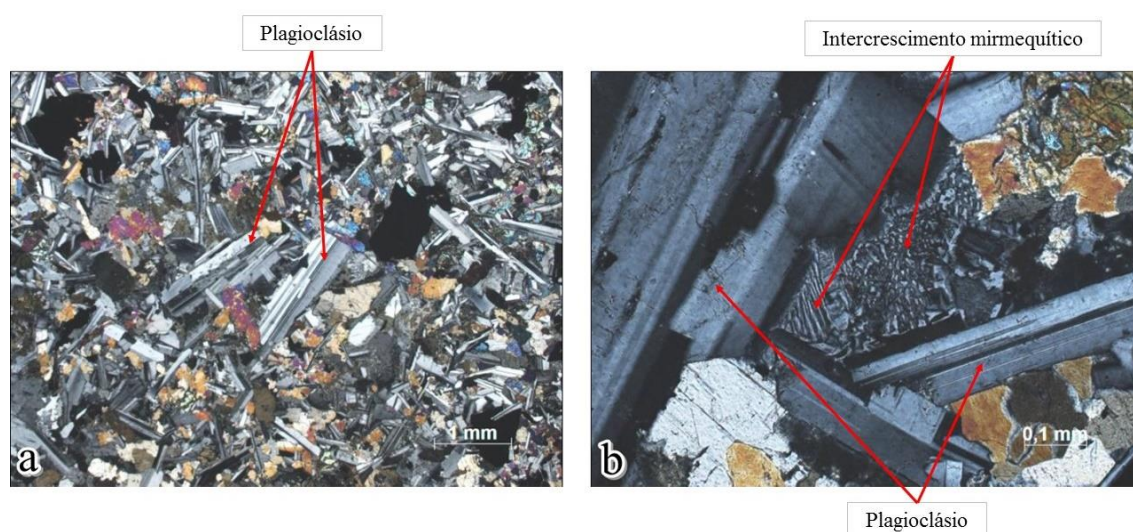


Figura 15: Lâmina petrográfica de agregado Pedreira: (a) microfenocristais prismáticos de plagioclásio (labradorita) envolvidos pela matriz subofítica; (b) detalhe do intercrescimento mirmequítico no contato com os cristais de plagioclásio.

O agregado da Figura 15 é uma rocha de granulação média a fina, constituída por cristais de labradorita ($((\text{Ca},\text{Na})(\text{Al},\text{Si})_4\text{O}_8)$), augita ($((\text{Ca},\text{Mg},\text{Al})_2(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6)$) e minerais opacos, com raros microfenocristais de labradorita e augita. Possui textura subafírica em matriz subofítica e estrutura maciça. Os minerais opacos ocorrem sobrecrecidos em augita; e na forma de cristais subidiomórficos, poiquilíticos, de granulação fina a média, intersticial a labradorita e augita. A oxidação foi incipiente, ocorrendo cristais com bordas avermelhadas. O quartzo e os feldspatos estão intercrescidos no contato com os cristais de labradorita, caracterizando textura mirmequítica.

Na Figura 16, estão apresentadas as análises petrográfica de uma amostra do agregado Pedreira com até 5% de pirita, conforme análise petrográfica.

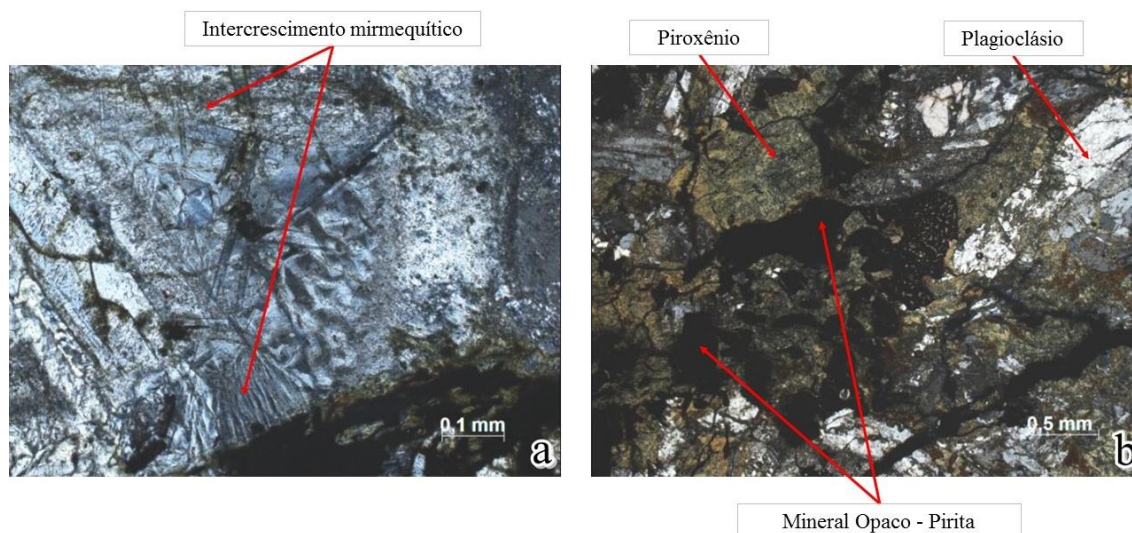


Figura 16: Lâmina petrográfica de agregado Pedreira: (a) cristais de plagioclásio exibindo borda com intercrescimento mirmequítico; (b) mineral opaco sobrecrecido em pseudomorfo de piroxênio (augita) cloritizado.

A rocha é constituída por cristais de plagioclásio subidiomórficos e idiomórficos prismáticos, fraturados, de granulação média, parcial ou totalmente saussuritizados com formação de finos cristais de sericita, epidoto e carbonato. Pseudomorfos de piroxênio de granulação média encontram-se intensamente cloritizados e alterados para minerais opacos, envolvendo parcialmente os cristais de plagioclásio. Os minerais opacos (pirita) estão na forma de cristais subidiomórficos em seções quadradas, de granulação fina, disseminados na matriz; e com cristais xenomórficos sobrecrecidos em pseudomorfos de piroxênio. O quartzo ocorre intercrescido com feldspato, caracterizando textura mirmequítica no contato o plagioclásio.

A heterogeneidade das rochas que compõem o agregado Pedreira indica que o teor de sulfeto de ferro, mais especificamente de pirita, pode variar dependendo do ponto de retirada do material na pilha de agregados britados. Também, infere para a necessidade de uma classificação e caracterização adequada deste material a fim de evitar o uso de material com teor elevado de sulfeto.

A análise petrográfica das rochas conforme a NBR 7389-2 fornece, além dos minerais presentes, o potencial reativo do agregado. Os resultados para as amostras de rochas provenientes do mesmo local de origem do agregado Pedreira estão expostos na Tabela 13 (amostras de 4 a 8). Verificou-se que duas das amostras analisadas puderam ser classificadas como potencialmente reativas devido à presença de sulfeto de ferro e em todas as amostras o potencial reativo foi atribuído à presença de intercrescimento mirmequítico, indicando que além da presença de sulfato os minerais podem desenvolver ainda RAA - reação álcali agregado

Tabela 13: Análise petrográfica do agregado utilizado no concreto (ABNT NBR 7389-2).

Amostra	Deletérios		Potencialmente reativo
1	Amostras consideradas inadequadas para este procedimento, por serem opacas e forneceram imagens escuras nas regiões do mineral.		
2			
3	Os resultados estão apresentados na Tabela 14 e Figura 16.		
4	> 5% de quartzo microgranular (intercrescimento mirmequítico)	-	Potencialmente reativo
5	> 5% de quartzo microgranular (intercrescimento mirmequítico)	-	Potencialmente reativo
6	1 a 5% de quartzo microgranular (intercrescimento mirmequítico)	1 a 5% de sulfeto de ferro (mineral opaco)	Potencialmente reativo
7	< 1% de quartzo microgranular (intercrescimento mirmequítico)	1 a 5% de sulfeto de ferro (mineral opaco)	Potencialmente reativo
8	< 1% de quartzo microgranular (intercrescimento mirmequítico)	Presença de zeólita como mineral de preenchimento de cavidades e fraturas	Potencialmente reativo

Procedeu-se também sobre as amostras de pirita a caracterização petrográfica segundo as recomendações da NBR 7389-2. Das três amostras analisadas (amostras de 1 a 3 na Tabela 13) foi possível análise em lâmina somente em uma destas. Sendo a análise microscópica de seção delgada executada por luz transmitida, as amostras 1 e 2 (Tabela 13) não permitiram a análise. Sendo a pirita um metal opaco, as seções submetidas à luz transmitida forneceram as imagens escuras nos locais que se referem ao mineral. Desta forma, devido à pureza da pirita utilizada nesta pesquisa, as amostras 1 e 2 foram consideradas inadequadas para a análise por esta técnica. A amostra 3 permitiu a análise por petrografia e os resultados estão apresentados na Tabela 14 e Figura 17.

Tabela 14: Composição mineralógica da pirita por análise petrográfica.

	Mineral	%
Principal	Fragmentos vegetais (macerais)	70
	Carbonato	20
	Minerais opacos	10
Subordinada	Hidróxido de ferro	< 1%
Deletérios	Sulfeto de ferro	> 5%

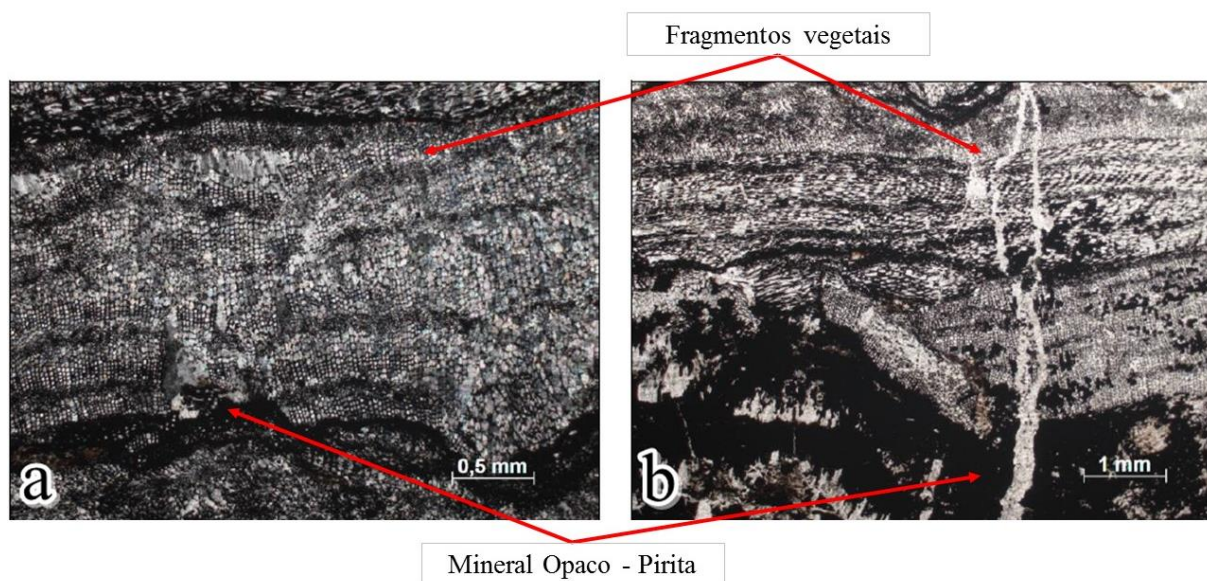


Figura 17. Fotomicrográfica de amostra da pirita: (a) fragmentos vegetais com estrutura bem preservada, realçada por material opaco (matéria orgânica), com interior substituído por carbonato micrítico. (b) contato entre um nível formado por minerais opacos (sulfetos) (porção inferior da foto) com níveis formados por fragmentos vegetais ou macerais (porção superior da foto).

A análise petrográfica indicou que a amostra 3 refere-se a um agregado formado essencialmente por fragmentos vegetais com intercalação de finos teores de sulfeto. Os fragmentos vegetais ou macerais possuem granulação média a grossa e estrutura bem preservada, realçada por material opaco, com interior substituído por carbonato micrítico. Este carbonato também ocorre em agregados de cristais anédricos intersticiais aos macerais, com percolação de hidróxidos de ferro, e como mineral de preenchimento de fraturas. Os minerais opacos (sulfetos) ocorrem em ordens preferenciais ou concreções na forma de cristais anédricos, de granulação fina. O agregado foi classificado como potencialmente reativa devido à presença de sulfeto de ferro (pirita).

Na Figura 18, estão apresentadas as imagens em microscópio óptico das amostras de agregados 1 e 2.

Na Figura 18a, o mineral tem poucos cristais com faces bem definidas, sendo a maior parte dos cristais granulares não apresentando hábito cúbico típico da pirita. Neste mineral os agregados granulares limitam a formação de cristais bem definidos. Há, ainda, aparente disposição radial dos grãos em torno de uma massa de material com alto teor de carbono (carvão). Na Figura 18b está indicada a presença de superfícies de fratura seccionando um agregado formado por microcristais. Como a pirita não tem clivagem perfeita não forma superfícies planas, apresentando poucos cristais bem definidos.

Na Figura 18c o agregado é cristalino, com muitos cristais de pirita intercrescidos. Nestes cristais o hábito cúbico foi evidente. Por fim, na Figura 18d tem-se cristais idiomórficos de tamanho predominante submilimétricos com muito intercrescimento de cristais de pirita. Provavelmente, pelo intercrescimento, verificaram-se alguns cristais de provável hábito octaédrico. Em todas as imagens ficaram evidentes a presenças de carvão.

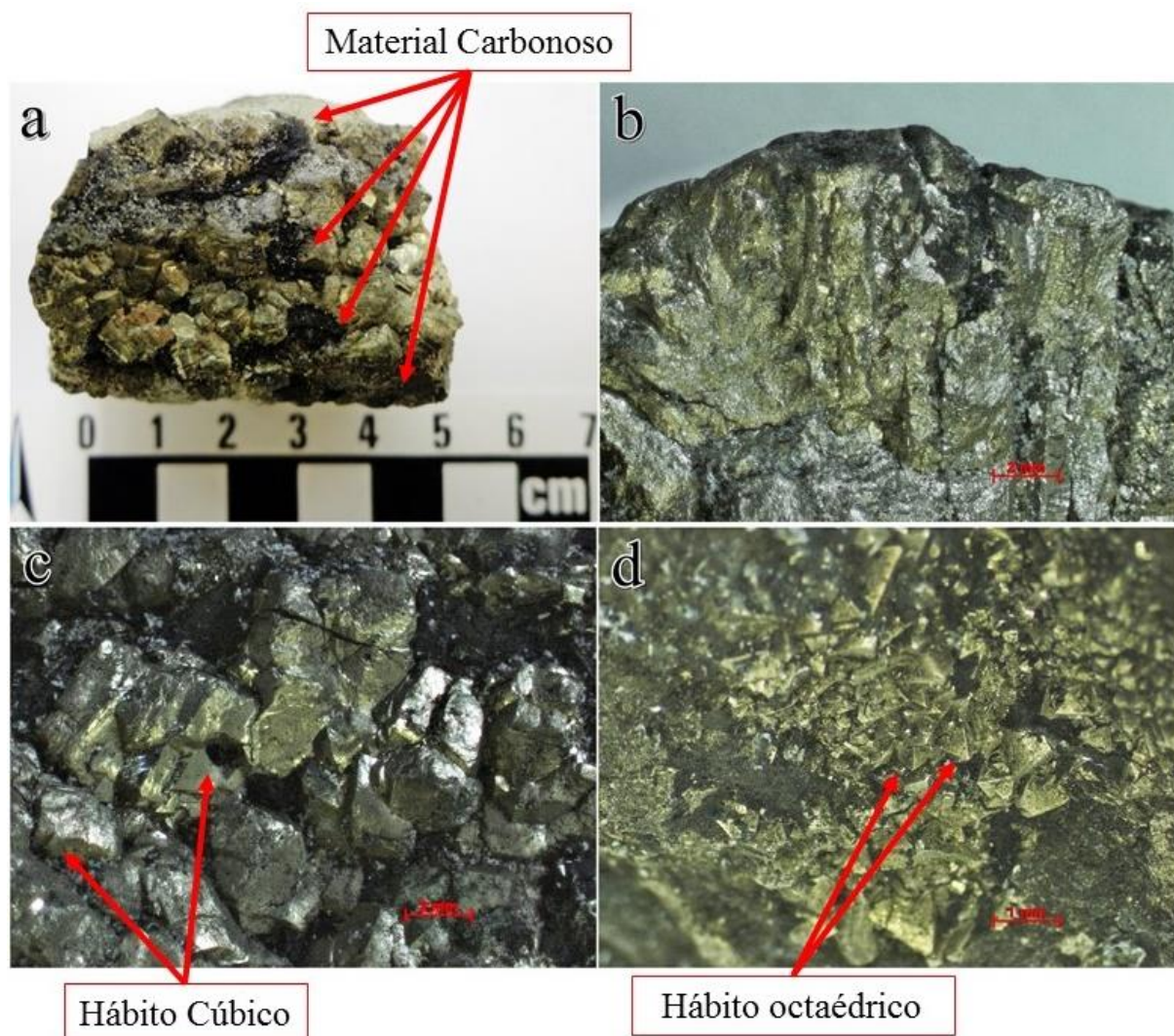


Figura 18. Imagens em microscópio óptico das amostras de dissulfeto de ferro com presença de material carbonático, sendo detalhado em: a) presença de carvão; b) superfície de fratura; c) cristais com hábito cubico; e com d) hábito octaédrico.

4.2.1 Reatividade Álcali-agregado

Devido à reatividade apontada pelos resultados de petrografia para a pirita e para o agregado Pedreira, procedeu-se o ensaio de determinação de reatividade álcali-agregado, conforme a NBR 15577-5 (ABNT, 2008). A aplicação desta metodologia teve por objetivo verificar, também, se as adições de teores de pirita às argamassas potencializavam a reação.

Na Figura 19, estão apresentados os resultados de expansão das barras de argamassa moldadas com os agregados miúdos selecionados para a pesquisa e com substituição da areia por diferentes teores de pirita.

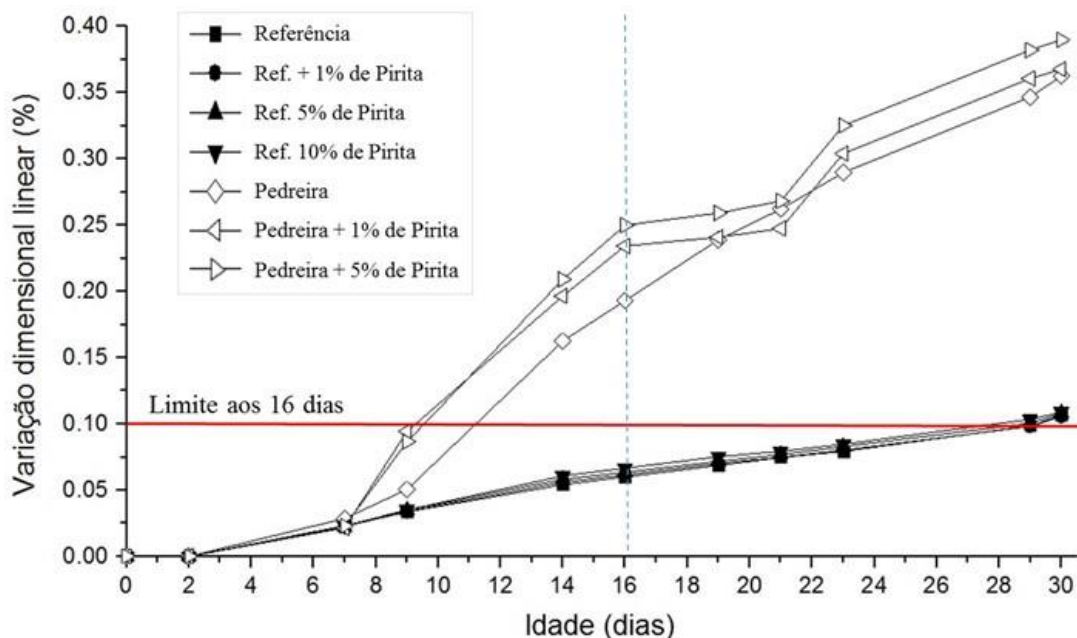


Figura 19: Expansão de barras de argamassa para avaliação da reatividade álcali-agregado conforme NBR 15577-5 (ABNT, 2008): Análise da influência do teor de pirita em substituição à areia artificial.

Dos resultados, foi possível verificar que para o agregado de referência, independentemente do teor de pirita adotado como substituição à areia, a RAA não teve alteração, estando abaixo do limite de 0,10% especificado pela NBR 15577-parte 5, para o ensaio acelerado aos 16 dias. As argamassas atingiram este limite somente após 30 dias de imersão em solução de hidróxido de sódio. Por outro lado, as argamassas moldadas com o agregado miúdo Pedreira apresentaram expansão média aos 16 dias de 0,22% e, aos 30 dias, atingiram 0,37%, valor este, aproximadamente, 4 vezes superior ao da argamassa de referência e com adição de pirita. Independente do teor de substituição, a adição de pirita nas barras de argamassa moldadas com o agregado Pedreira não alterou, significativamente, sua reatividade.

Como foi detectado Na_2SO_4 no agregado Pedreira, a hipótese inicial é de que, além da presença de agregado reativo na amostra e do tipo de cimento utilizado, a dissolução aquosa deste composto disponibilizou na solução o cátion Na^+ e o ânion SO_4^{2-} , onde o cátion reagiu com a sílica metaestável do agregado para a formação do gel de RAA enquanto o íon sulfato contribuiu para a formação de gipsita, com sua reação com a portlandita no interior dos poros. O experimento demonstrou, portanto, que os eventos oriundos das respectivas reações RAA e do ataque interno por sulfato, na amostra trabalhada, ocorreram quimicamente de forma isolada.

4.2.2 Oxidação da pirita

Na Figura 20, estão apresentadas micrografias da análise morfológica de uma das amostras de pirita sob envelhecimento natural, sendo, na Figura 20a, a sua micrografia logo depois de ter sido retirada de uma câmara seca, ou seja, sem camada de oxidação pronunciada na sua superfície. Nesta, foi possível visualizar os seus cristais isométricos, hábito piritoédrico (dodecaedros com faces pentagonais) e a presença de carvão mineral entre os grãos da matriz. Como resultado da média de 12 espectros semiquantitativos de FEG-SEM/EDS, obteve-se a sua composição mineral correspondente a, na média, $(46,7 \pm 4,5)\%$ de S, $(42,8 \pm 5,2)\%$ de Fe, $(5,8 \pm 3,3)\%$ de C e $(4,7 \pm)\%$ e os demais compostos (Al, O, Si, Na e K).

Segundo Gomides (2009) e Klein e Dutrow (2012), a pirita pura é composta por 46,6% de Fe e 53,4% de enxofre, podendo conter outras quantidades de impurezas. A presença de carbono e dos demais elementos é decorrente da origem da adição, que é um resíduo de carvão mineral (pirobetuminoso proveniente da Bacia do Paraná). Em relação à média estatística a composição química básica da pirita analisada por EDS foi de 52,3% em enxofre e de 47,9% de ferro, ou seja, com um erro percentual máximo de 3% em relação ao teórico, citado por Gomides (2009) e Klein e Dutrow (2012). Depois de, aproximadamente, 90 dias em condições laboratoriais ($T = (23 \pm 2) ^\circ\text{C}$ e de UR $>50\%$) verificou-se a ocorrência de mudanças morfológicas no mineral, conforme apresentado na Figura 20b, indicando o processo de oxidação da pirita.

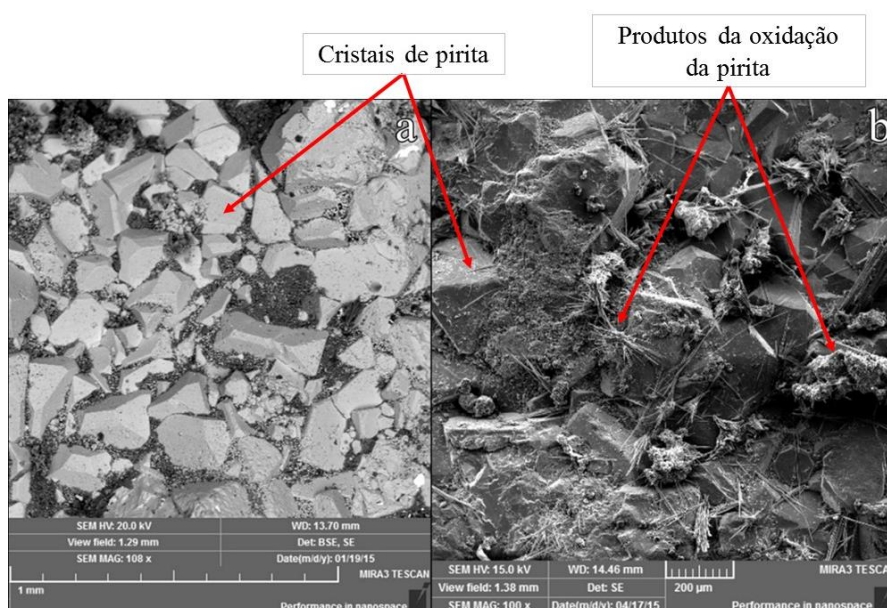


Figura 20: Análise morfológica, por FEG-SEM da pirita, sendo: (a) mineral à base de pirita retirada da câmara seca (ampliação de 100x); e (b) a mesma amostra, porém, outra região de análise com ampliação de 100x, exposta por 90 dias em condições ambientais controladas ($T = (22 \pm 2) ^\circ\text{C}$ e de UR $>50\%$).

Na Figura 21, estão apresentadas as micrografias obtidas de produtos resultantes do processo de oxidação, em diferentes ampliações provenientes da Figura 18b, onde foram evidenciadas outras fases químicas cristalizadas no meio.

A pirita é um sulfeto metálico suscetível ao processo de oxidação seja pela presença de O_2 , H_2O ou de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} . O mineral tende a oxidar-se, produzindo Fe^{2+} e SO_4^{2-} . A reação subsequente é a de oxidação de Fe^{2+} a Fe^{3+} que se hidrolisa para formar hidróxido de ferro. Além disto, os sais de sulfato ferroso formados nesta etapa tendem a precipitar sobre as superfícies. Duchesne e Fournier (2013) relatam que durante a oxidação do Fe^{2+} há a precipitação de hidróxidos de ferro como a ferridrita (produto inicial da rápida hidrólise de Fe^{3+}) e goethita ($FeO(OH)$).



Figura 21: Micrografias apresentadas por FEG-SEM da superfície da pirita oxidada: (a) presença de produtos de oxidação e; (b) detalhe indicando presença de aglomerados e compostos de forma acicular.

A pirita pode ser oxidada também pelo íon férrico, que controla a taxa de oxidação na reação. Após o processo de oxidação da pirita pelo O_2 , que libera íon ferroso, um ciclo de reação é estabelecido, no qual o íon férrico produzido é subsequentemente reduzido pela pirita, gerando Fe^{2+} e acidez. Conforme discutido por Guimarães (2008), esse processo de oxidação se repete até a formação do intermediário $FeS_2(OH)_3$ na superfície do mineral. O processo de transferência de elétrons da pirita continua até a formação de tiosulfato de ferro (FeS_2O_3) (GUEVARA, 2007). Na Figura 22, que também é proveniente de outras regiões da micrografia apresentada na Figura 18b, estão detalhadas as diferentes fases de oxidação da pirita verificadas por FEG SEM.

Na Tabela 15, estão apresentadas as composições químicas dos produtos mostrados nas micrografias da Figura 22, obtidas por EDS.

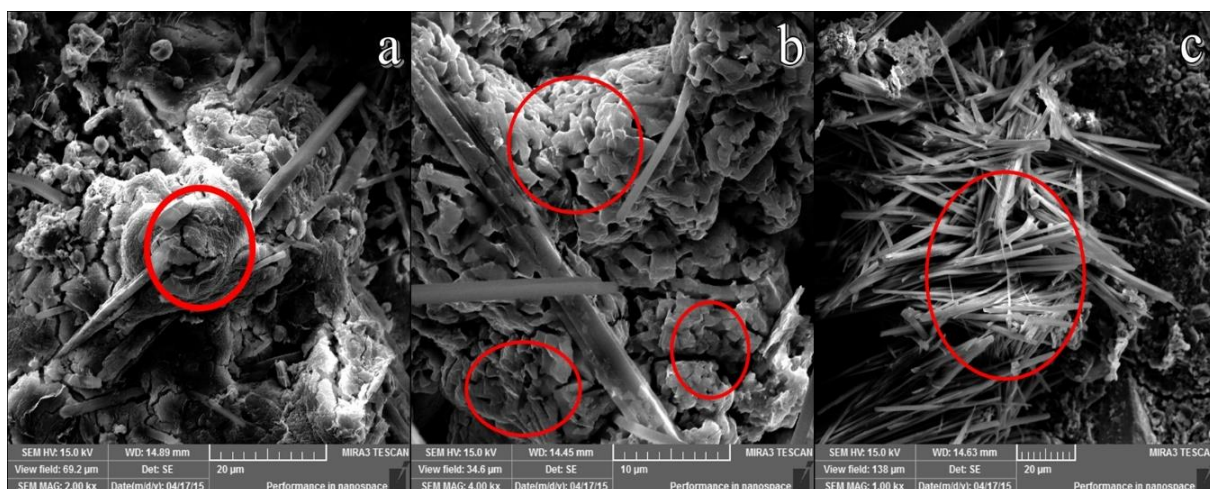


Figura 22: Imagens, por FEG-SEM, dos produtos formados pela oxidação superficial da pirita em ambiente controlado (22 ± 2 °C e de UR >50%): (a) com ampliação de 2000 vezes; (b) com ampliação de 4000 vezes e; (c) com ampliação de 1000 vezes.

Tabela 15: Composição química dos compostos de oxidação da pirita, ilustrados na Figura 20, obtidos por EDS.

	Análise química, por EDS, em %					Fórmula química provável (cálculo estequiométrico)
	O	S	Fe	K	Al	
Figura 22a	43,02	31,03	31,03	-	-	Fase intermediária de oxidação do mineral, combinação química dos compostos $\text{Fe}_2\text{S}_3 + \text{Fe}_7\text{S}_8$
Figura 22b	59,85	17,25	19,81	1,58	1,52	Composição estequiométrica calculada, sendo equivalente ao composto $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$
Figura 22c	59,18	18,66	16,09	-	6,07	Composição estequiométrica calculada, sendo equivalente ao composto FeS_2O_3

Os produtos formados sobre a superfície da pirita, conforme verificado na Figura 18 a Figura 22, foram identificados como sulfetos de ferro em diferentes estágios de oxidação, partindo de um sulfato de ferro (FeSO_4), passando por fases intermediárias até a formação de óxidos com configuração bem definida, o FeS_2O_3 . Neste último, verificaram-se cristais aciculares e conglomerados sobre a superfície da pirita. Estes produtos puderam ser visualizados a olho nu e possuíam textura pulverulenta e coloração de esbranquiçada a marrom. Todos os produtos formados sobre a superfície da pirita e determinados por EDS (Tabela 15)

foram obtidos por cálculo estequiométrico e corroboraram com os dados apresentados por Oliveira *et al.* (2014), mostrando diferentes estágios de oxidação.

Na Figura 22a, está mostrado um produto com composição química indicativa de uma combinação de fases $\text{Fe}_2\text{S}_3/\text{Fe}_7\text{S}_8$; na Figura 22b, estão ilustrados cristais com relação química S/Fe, similar ao do composto $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, ou sulfato férrico; e, na Figura 22c, o composto acicular FeS_2O_3 , o qual é a fase final de oxidação da pirita (GUEVARA, 2007).

A formação de FeS_2O_3 como produto final é confirmado ao analisar-se o material pulverulento formado na superfície da pirita sob condições de oxidação ao ar. Na Figura 23, é possível verificar imagens em FEG-SEM obtidas pela extração do material pulverulento formado na superfície da pirita oxidada naturalmente ao ar após 360 dias. O material foi depositado sob fita de carbono e as imagens procedidas. Macroscopicamente, a olho nu, estes produtos possuíam textura pulverulenta e tonalidades variando de esbranquiçada a marrom.

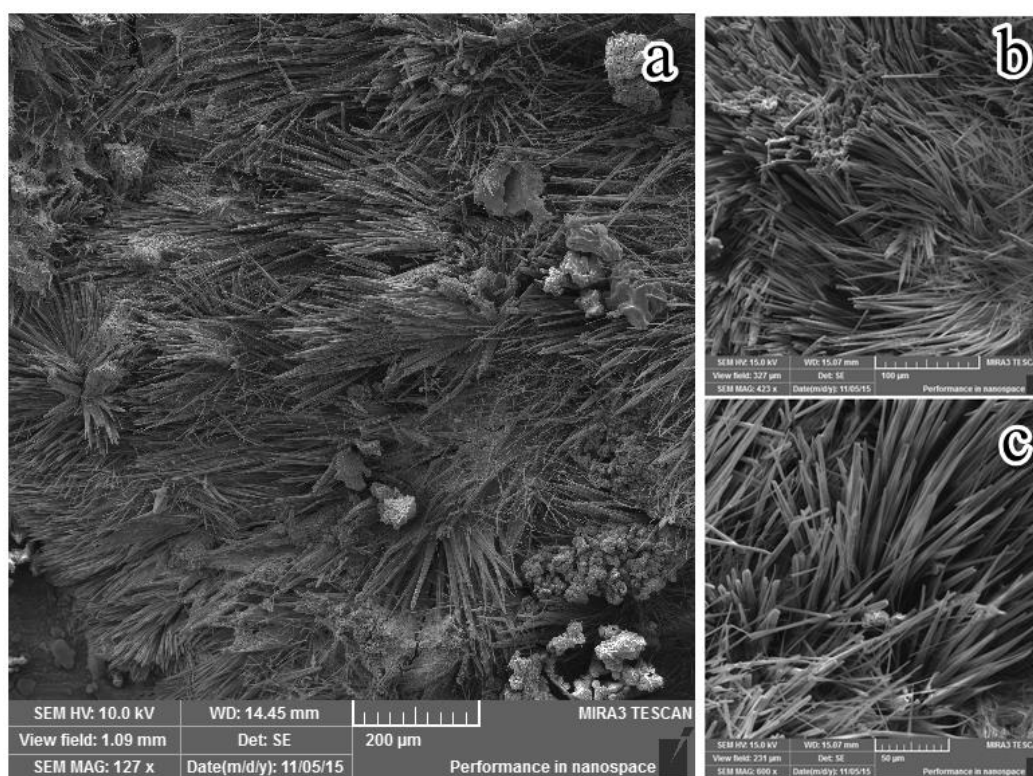


Figura 23: Micrografias, obtidas por FEG-SEM, dos produtos de oxidação da pirita com morfologia acicular.

A formação destes subprodutos sobre a superfície da pirita, quando o mineral é utilizado como agregado em concretos e argamassas, tende a fragilizar a interface entre a pasta de cimento e o agregado em si, reduzindo a aderência entre estas fases. Além disto, os óxidos formados podem provocar uma expansão localizada nesta região, liberação de íons sulfato e redução do pH local, gerando condições favoráveis para a deterioração da pasta de cimento

(ARAUJO, 2008; WERITZ *et al.*, 2009; OLIVEIRA, 2011; MOURA, 2012; BRUNETAUD *et al.*, 2012; DUCHESNE e FOURNIER, 2013).

Na Figura 24, estão mostradas micrografias, por FEG-SEM, da pirita após oxidação acelerada em solução de peróxido de hidrogênio.

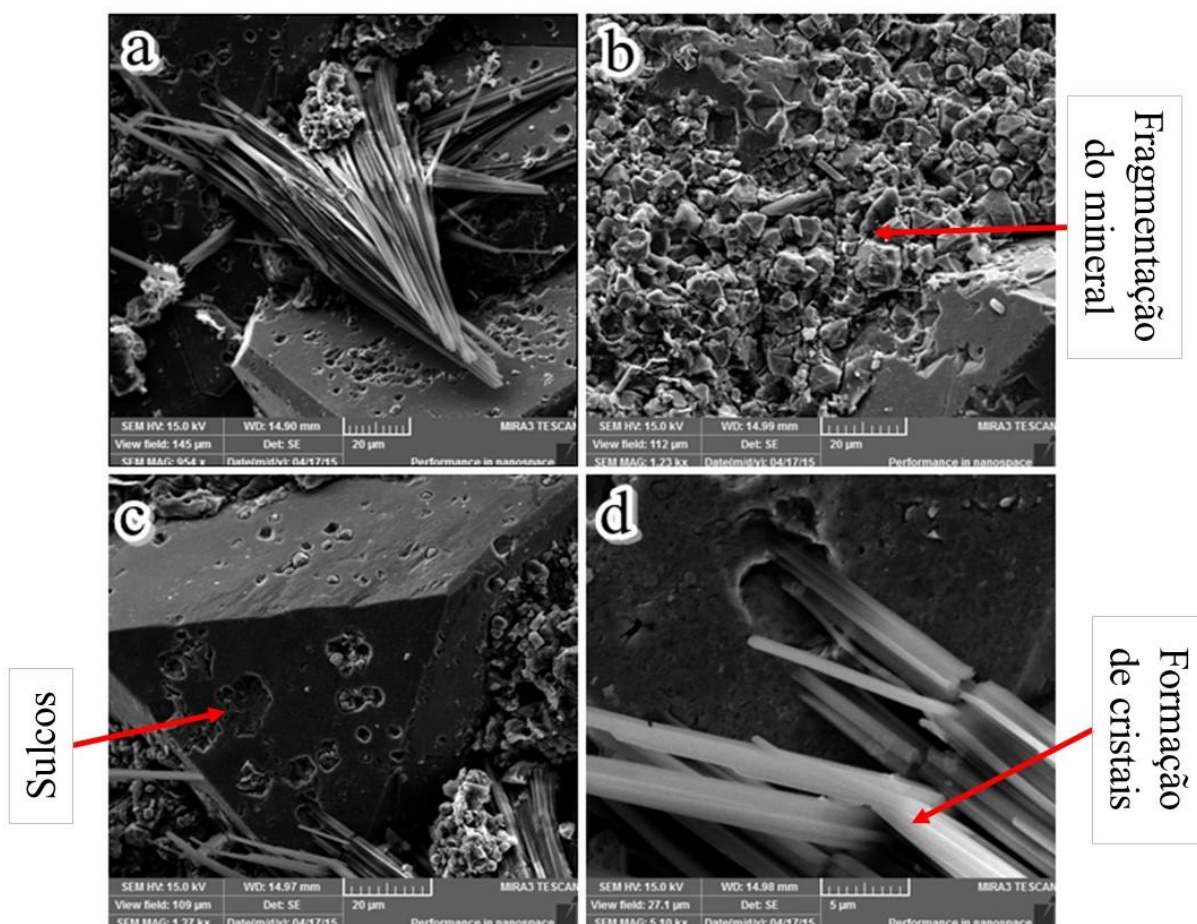


Figura 24: Imagens micrográficas, por FEG-SEM de uma das amostras de pirita após sua oxidação com peróxido de hidrogênio (H_2O_2): (a) micrografia dos cristais formados pelo processo de oxidação; (b) interface com grânulos de óxidos e sais formados; (c) superfície cúbica da pirita com óxidos e sais cristalizados; e (d) detalhes dos subprodutos resultantes do processo de oxidação.

O processo de oxidação acelerado da pirita em solução de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) altera a superfície do mineral, formando sulcos, fragmentos iniciais de óxidos, e cristais, conforme ilustrado na Figura 24a a Figura 24d. Este comportamento do mineral após oxidação torna-se relevante, uma vez que, conforme relatado por Casanova *et al.* (1996), Mehta e Monteiro (2008), Bosch (2009) e Brunetaud *et al.* (2012), as reações de oxidação da pirita no interior de argamassas e concretos de cimento Portland pode produzir produtos menos estáveis em resistências química e mecânica, gerando fissuras e interfaces menos aderentes, principalmente na zona de transição agregado pasta de cimento hidratada. Desta forma, além dos produtos formados na superfície da pirita após oxidação, pelas análises procedidas,

verificou-se também que há a fragmentação de camadas superficiais do mineral e isto pode contribuir com a redução nas propriedades mecânicas de materiais cimentícios quando do ataque por sulfatos de origem interna.

4.2.3 Capacidade de geração de ácidos: Ensaio de drenagem ácida

Os agregados foram caracterizados quanto à drenagem ácida, a partir de procedimentos específicos. Os resultados de pH NAG obtidos no teste de geração líquida de ácido estão apresentados na Figura 25, em função da variação dos valores de pH de acordo com a porcentagem de pirita presente em cada agregado.

Observou-se uma variação linear decrescente que parte de um valor de pH próximo a 8,5 para o agregado de referência, isento de pirita para valores inferiores a 8,0, com um teor desta de 10%, em massa. Os ensaios foram feitos em triplicatas e o desvio padrão permitiu inferir que não houve diferença significativa entre as amostras. No entanto, foi possível verificar uma diferença somente entre a amostra de referência e a amostra com adição de 10%, em massa, de pirita. Sendo assim, a metodologia não se mostrou eficiente na distinção entre os diferentes teores de sulfeto nas misturas de agregado.

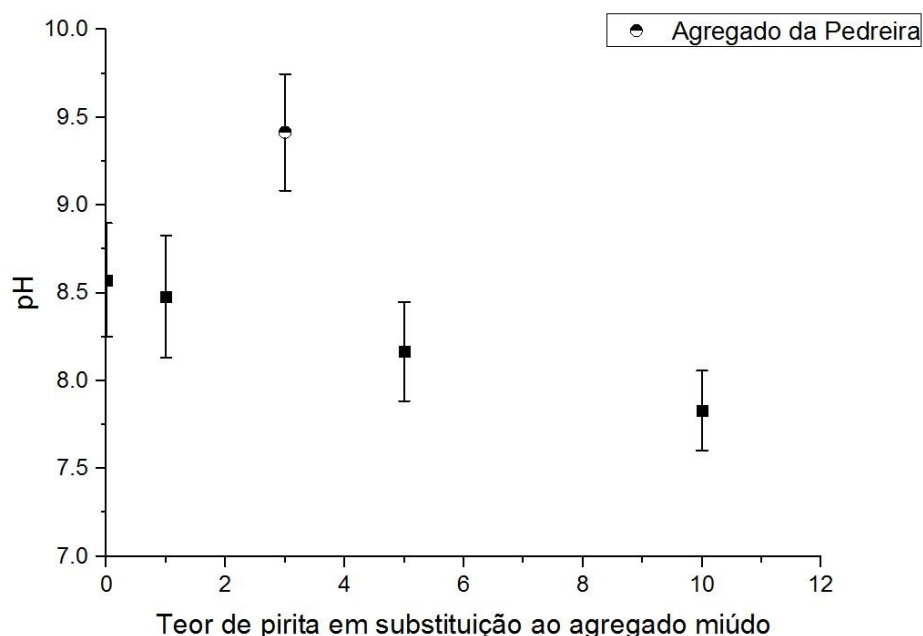


Figura 25: pH das amostras obtidos por meio do teste de geração líquida de ácido ou pH NAG para as diferentes amostras de agregado com pirita e para o agregado Pedreira.

Pela classificação apresentada em Mend (2009), todas as amostras puderam ser classificadas como não geradoras de ácido ($\text{pH} > 4,5$). Para o agregado Pedreira, observou-se que o seu pH foi maior do que o da referência não se encaixando, inicialmente, em nenhuma

composição de rocha com pirita, apesar de, visualmente, no processo de aquecimento, ter uma tonalidade resultante possível de enquadrá-la entre as amostras contendo 1% e 5%, em massa, de pirita, conforme Figura 26.

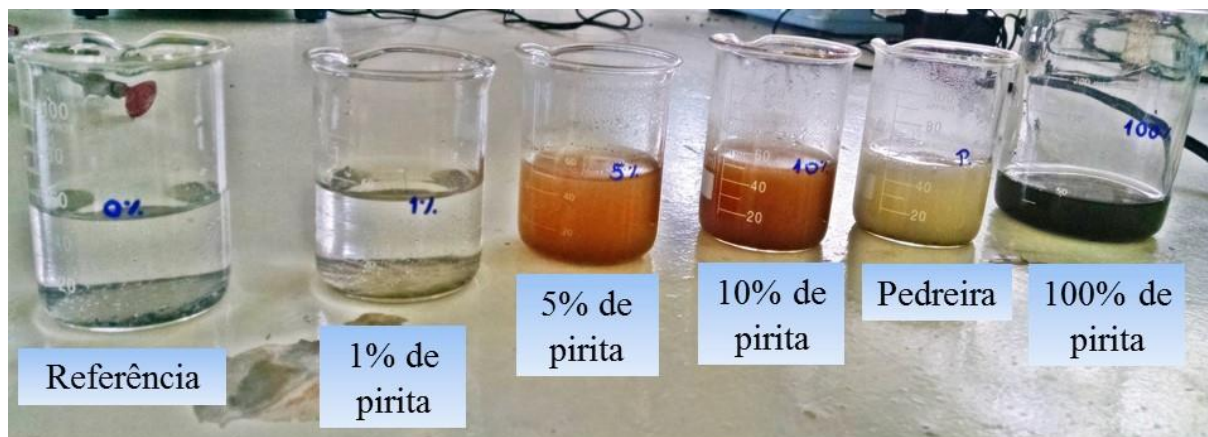


Figura 26: Amostras de agregados com diferentes teores de pirita oxidados em peróxido de hidrogênio.

Durante o desenvolvimento do teste, foi observado que as soluções apresentaram comportamentos diferenciados demonstrando visualmente a reação do peróxido de hidrogênio com cada porcentagem específica de pirita contida no agregado. Para a solução com a amostra referência (ausência de pirita) não foi perceptível visualmente a geração de bolhas no interior do líquido quando submetida ao aquecimento, mesmo por um longo período de tempo, ou seja, supôs-se não haver reação de óxido-redução do meio sólido com o peróxido, com produção resultante de gás.

A solução da amostra contendo 1%, em massa, de pirita apresentou bolhas pequenas em quantidade mediana com uma reação lenta ao ser aquecida; a mistura do agregado com 5%, em massa, de pirita teve um borbulhamento leve e contínuo; por sua vez, a solução que incluía o agregado com 10%, em massa, de pirita teve uma reação rápida ao ser aquecida, com um borbulhamento volumoso e contínuo, demonstrando, com isto, um processo de óxido-redução do mineral mais efetivo com a sua concentração em massa.

Os valores de pH verificados, acima de 7,5, podem ter sido resultantes da presença de carbonatos no agregado. A suposição está consonante aos efeitos relatados por Weber *et al.* (2006), que indicaram pH superior a 6,0 em ensaios de pH NAG na caracterização de carbonatos e silicatos. Segundo Blowes *et al.* (2003) a presença de carbonatos pode atuar como solução tampão mantendo o pH do sistema aquoso. Para o agregado Pedreira, a presença de silicatos nas rochas, como feldspatos e piroxênios contribuíram para este pH mais alcalino.

Os resultados obtidos no ensaio de determinação do pH em pasta estão apresentados na Figura 27, com espaçamento de 15 min (no período inicial), e na sequência das observações, com leituras de hora em hora, totalizando 7 h de análise.

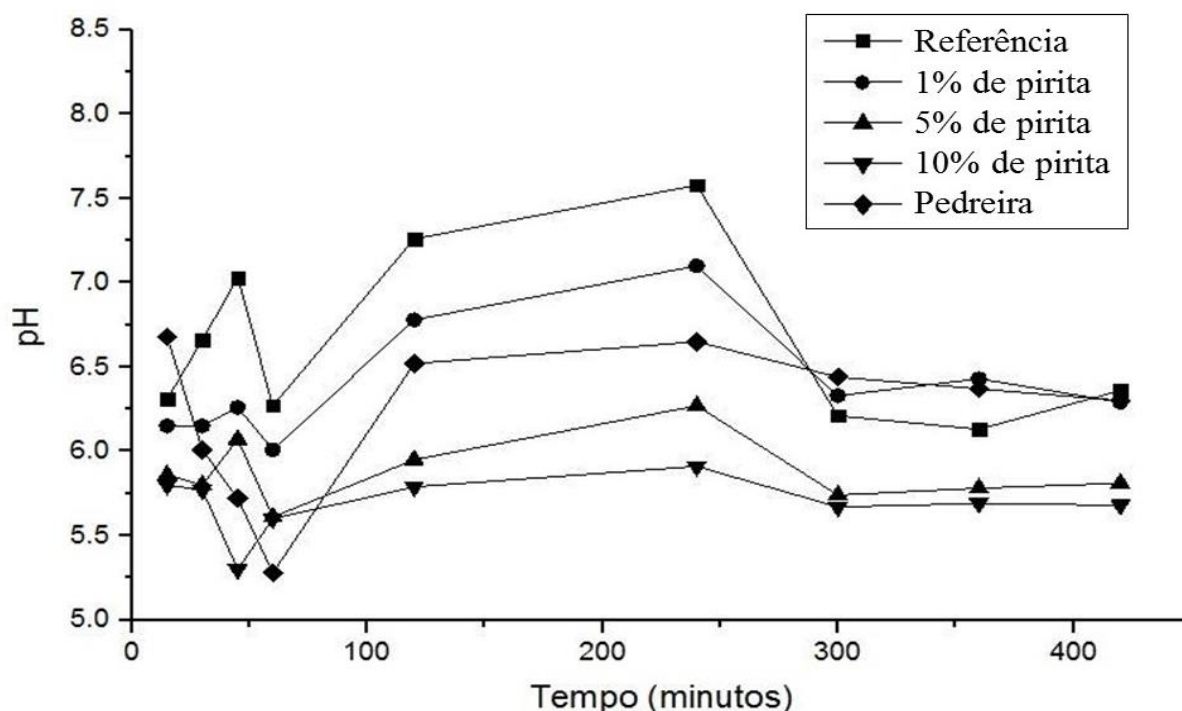


Figura 27: Variação do pH das amostras com diferentes teores de pirita e para o agregado Pedreira em relação ao tempo para o ensaio de determinação do pH em pasta com tempo estendido.

Observa-se pelo gráfico e resultados obtidos que no início do teste não houve uma adequação do agregado Pedreira dentro de um intervalo específico de concentrações de pirita, ou seja, de até 3%, em massa, como observado pelas outras técnicas analíticas. Notou-se, no entanto, que a estabilidade dos valores de pH de todos os materiais analisados foi obtida a partir da quinta hora de observação (após 300 min), corroborando então com o teste de geração ácida.

Pela classificação sugerida pelo *Consejo Minero* do Chile¹ (2002), as amostras foram classificadas como materiais não ácidos ($5 < \text{pH} < 8$), porém a metodologia forneceu apenas uma estimativa da capacidade do agregado em gerar acidez instantânea sem qualquer indicação do seu comportamento ao longo do tempo de exposição ao meio, conforme apontado por Farfan *et al.* (2004). Ressalta-se, também, que a presença de carbonatos e de silicatos podem ter

¹ Classificação de potencial de geração de drenagem ácida conforme Consejo Minero do Chile: $\text{pH} < 3$ – Material altamente ácido; $3 < \text{pH} < 5$ – material ácido; $5 < \text{pH} < 8$ – material não ácido e; $8 < \text{pH}$ – material com carbonato altamente reativo, porém neutralizante de acidez.

contribuído com o efeito tampão ou de neutralização para a manutenção do pH alcalino, conforme mencionado anteriormente, sendo classificado como material não ácido.

Os resultados de potencial de drenagem ácida obtidos no ensaio de coluna de lixiviação estão apresentados na Figura 28 e na Figura 29 em relação ao parâmetro pH, enquanto na Figura 30 são expostos os resultados em relação a condutividade elétrica.

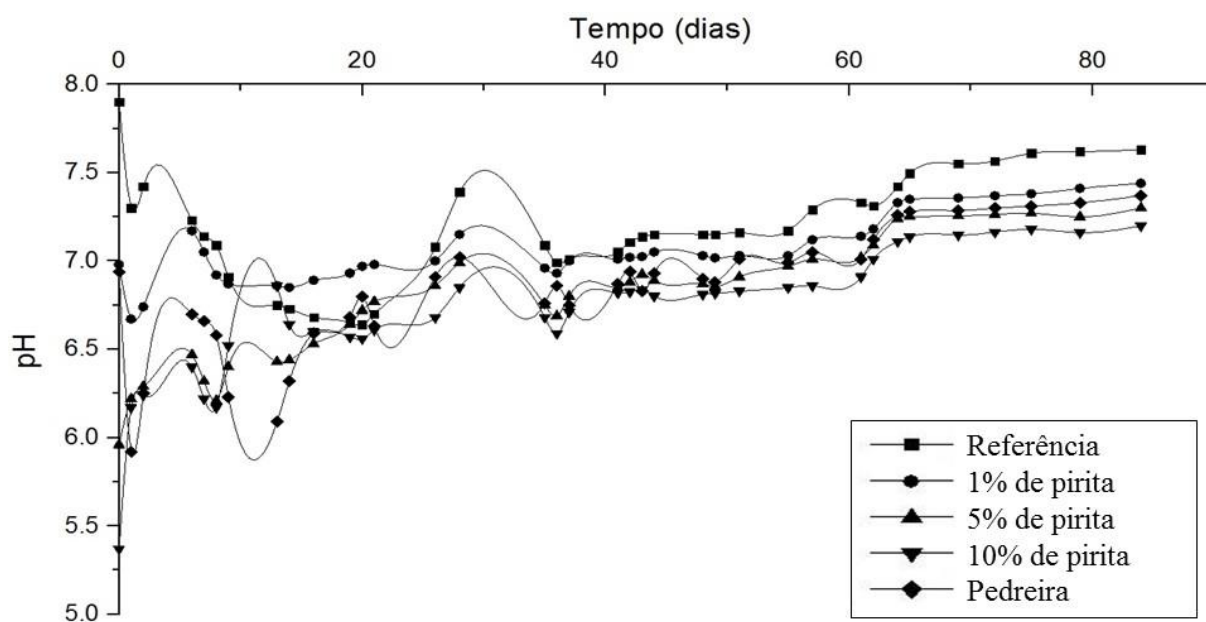


Figura 28: Drenagem ácida em coluna de lixiviação: pH x Tempo de análise.

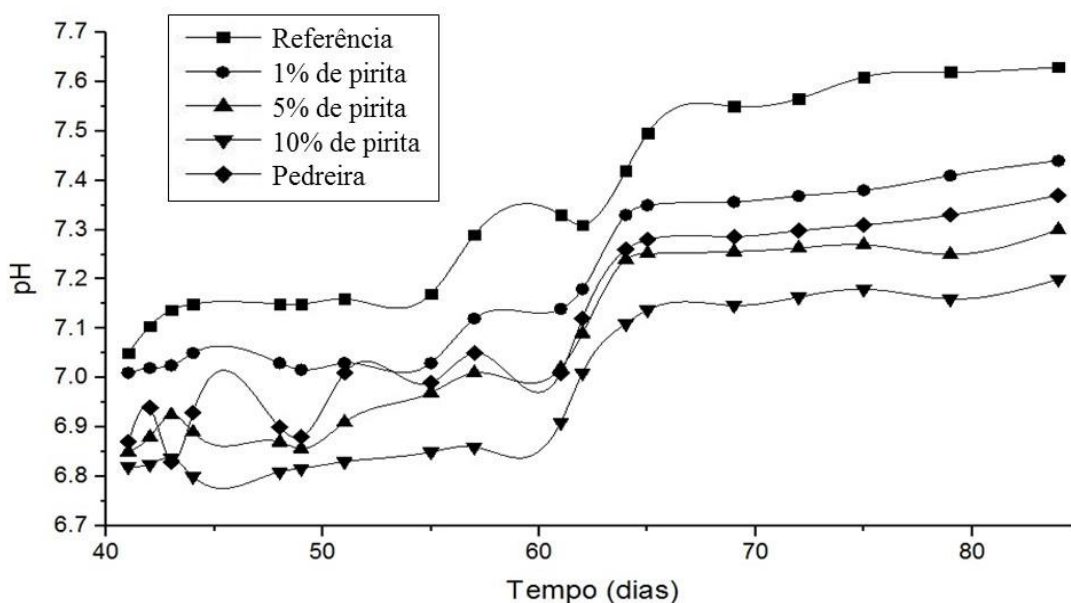


Figura 29: Variação de pH das amostras em ensaio de drenagem ácida em coluna de lixiviação: pH x Tempo de análise após 40 dias.

Na Figura 28, é ainda possível observar uma dispersão nos valores de pH nas primeiras seis semanas de análise, sem a possibilidade de diferenciar as porcentagens de pirita baseado nos resultados do parâmetro. Dispersões similares foram relatadas no trabalho de Duarte (2011), onde as amostras contendo sulfeto estabilizaram após 40 dias de monitoramento.

Os valores de pH também estiveram na faixa obtida pelo autor (pH entre 7,0 e 8,0). Após esse estágio inicial, as amostras começaram a se adequar às suas respectivas porcentagens, sendo que o agregado Pedreira enquadrou-se entre as porcentagens de 1% e 5%, em massa, de pirita, como observado nos outros resultados analíticos desta pesquisa (Tabela 13). Guevara (2007) arbitrou que os valores de pH acima de 5,0 indicavam que a amostra não era geradora de acidez, sendo assim, usando-se o mesmo argumento, todas as amostras trabalhadas se encontraram nesta classificação.

Na Figura 29, entre os intervalos de 40 e 60 dias, pode ser verificado, ainda, os comportamentos distintos entre as amostras, sendo observado após 60 dias uma linearidade ligeiramente superior aos primeiros 40 dias, o que permite inferir que houve uma possível dissolução e hidrólise alcalina dos sais constantes nos agregados.

Na Figura 30, estão expostos os resultados do teste de drenagem ácida em relação à condutividade elétrica resultante. Como pode ser observado, também, os valores de condutividade permaneceram praticamente constantes após a elaboração da solução com a dissolução homogênea dos sais contidos nos agregados. No entanto, entre 15 e 30 dias houve uma variação na linearidade da curva, fato este que foi atribuído a uma possível alteração da temperatura do meio (a oxidação é um processo exotérmico, ou seja, libera calor), porém, esta não foi acompanhada na solução. A técnica aplicada serviu para inferir sobre as diferentes concentrações de pirita no intervalo de tempo de análise.

Duarte (2011) obteve valores de condutividade menores do que 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ em análises de agregados com teores de sulfetos de até 10%, em massa, valores considerados baixos em relação aos determinados nas amostras testadas nesta pesquisa. Os resultados apresentados na Figura 30, indicaram que até 3%, em massa, de pirita na composição, a condutividade situou-se em até 700 $\mu\text{S}/\text{cm}$, enquanto que as amostras de 5% e 10%, em massa, de adição de pirita a condutividade esteve na faixa de 1800 a 2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

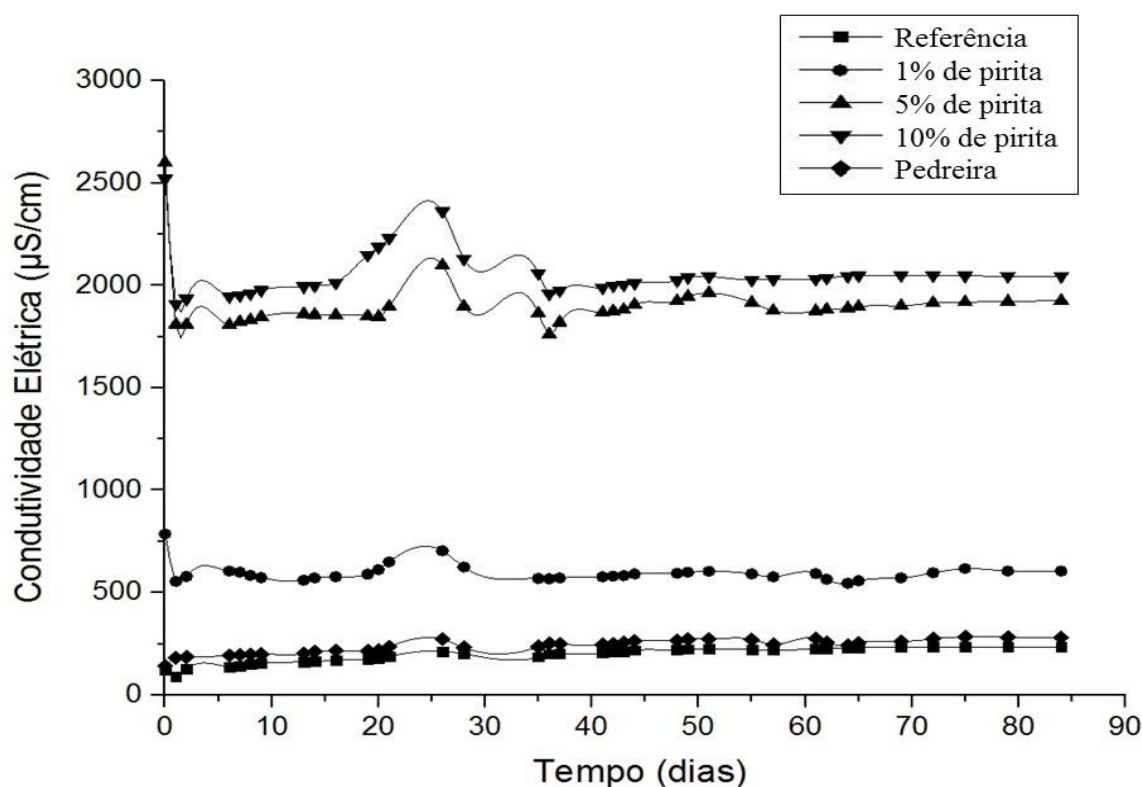


Figura 30: Condutividade elétrica das amostras em ensaio de drenagem ácida em coluna de lixiviação: Condutividade elétrica ($\mu\text{S/cm}$) x Tempo de análise.

Na Figura 31, estão apresentados os resultados de pH das amostras após ensaio em extrator Soxhlet. Observou-se nesta, uma relação decrescente entre os resultados obtidos para o parâmetro pH e a porcentagem de pirita no meio, demonstrando valores mais significativos de potencial de geração ácida em comparação com o ensaio de colunas de lixiviação e os ensaios estáticos. Segundo Mend (1991), os resultados de pH sugerem um potencial de geração ácida quando abaixo de 5,5, o que já pode ser observado na amostra contendo 10%, em massa, de pirita e até mesmo na amostra de 5%, em massa, de pirita que contém valor próximo dessa faixa.

Na Figura 32, onde estão sendo considerados os teores de pirita com relação à condutividade da solução, pode-se observar uma tendência crescente dos valores de condutividade elétrica, dando-se ênfase nos altos valores para o parâmetro vindo do agregado Pedreira e das amostras com 5% e 10%, em massa, de pirita. Souza (2013) citou que condutividades acima de 1300 $\mu\text{S/cm}$, neste ensaio, caracteriza uma amostra com caráter oxidante. Esses resultados são, de acordo com Mend (1991), indicativos da ocorrência de drenagem ácida e refletem a presença de íons em solução, possivelmente íons metálicos dissolvidos e outros componentes.

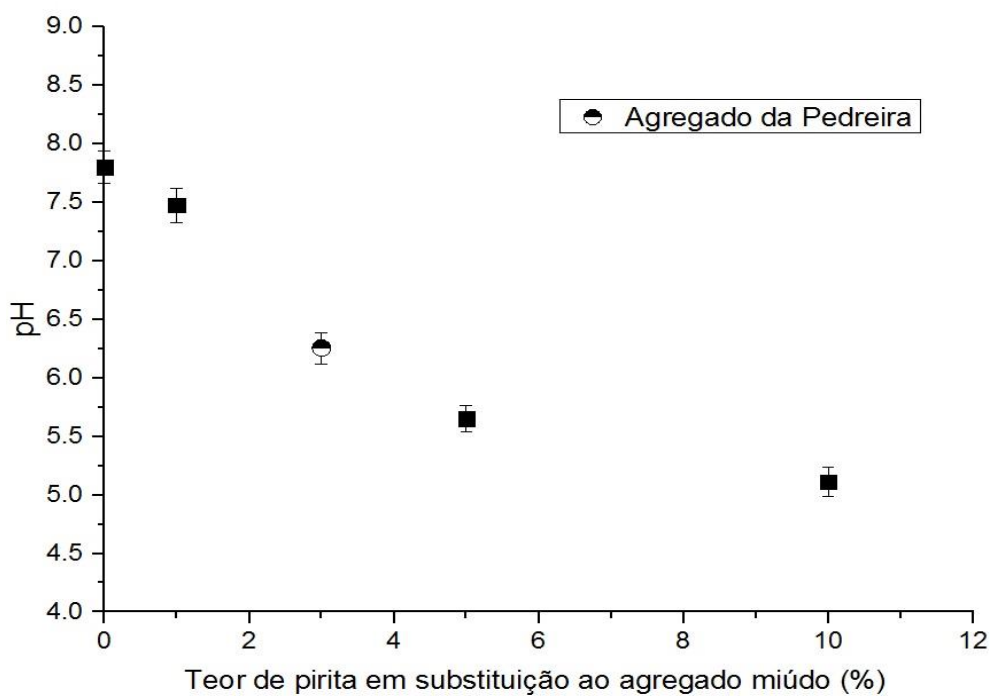


Figura 31: pH das amostras após ensaio em extrator Soxhlet.

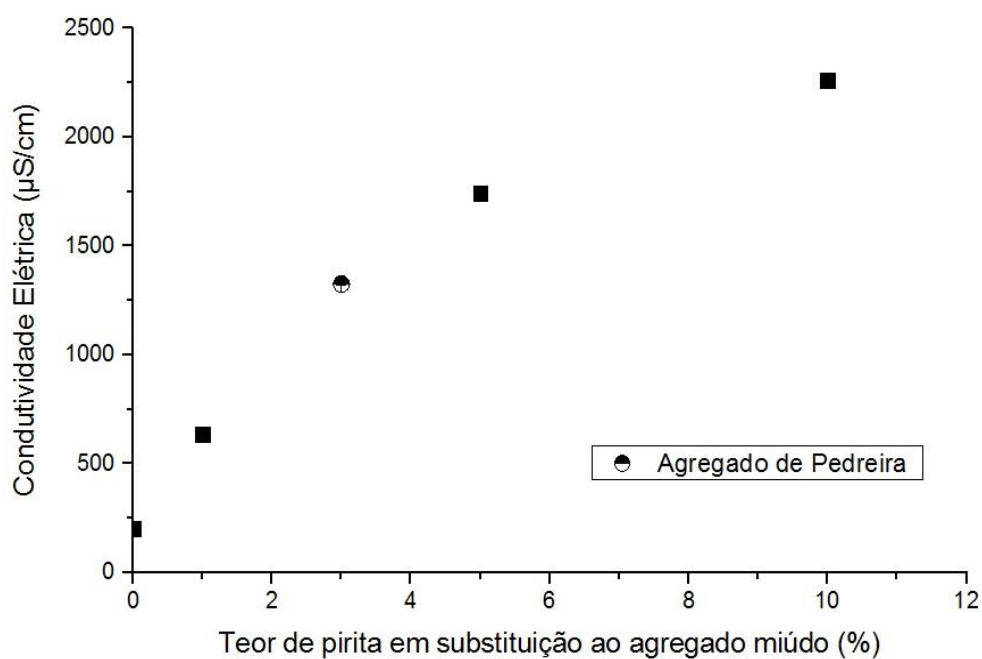


Figura 32: Condutividade elétrica das amostras após ensaio em extrator Soxhlet.

Na Tabela 16, está apresentado um resumo dos resultados dos ensaios de drenagem ácida quanto aos parâmetros de pH e, na Tabela 17, foram resumidos os dados de condutividade elétrica.

Tabela 16: pH das amostras nos ensaios de drenagem ácida.

Amostra	Metodologia – pH			
	pH NAG	pH em pasta*	Coluna de lixiviação**	Extrator Soxhlet
Referência	8,57	7,26-7,58	7,17	7,70
1% de pirita	8,48	6,78-7,10	7,05	7,58
Pedreira	9,42	6,52-6,65	6,94	5,57
5% de pirita	8,17	5,95-6,27	6,92	5,02
10% de pirita	7,83	5,79-5,91	6,84	6,16

* entre 100 e 250 minutos

** Média entre 40 a 60 dias

Tabela 17: Condutividade elétrica das amostras nos ensaios de drenagem ácida.

Amostra	Metodologia - Condutividade elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	
	Coluna de lixiviação	Extrator Soxhlet
Referência	194	201
1% de pirita	595	633
Pedreira	238	1327
5% de pirita	1900	1742
10% de pirita	2051	2260

Baseado nos experimentos propostos, os resultados indicaram que os ensaios dinâmicos são mais precisos do que os ensaios estáticos uma vez que os desvios padrões obtidos foram inferiores aos das metodologias pH NAG e pH em pasta.

Além disto, o parâmetro condutividade elétrica pode ser mais preciso do que o do pH para as correlações entre os ensaios de drenagem ácida e do comportamento de argamassas e concretos quando sujeitos ao ataque interno por sulfatos. Isto deve-se a menor variabilidade entre nos resultados nas diferentes metodologias e aos desvios padrão inferiores entre as leituras para uma mesma amostra na mesma idade. Exceção para o agregado Pedreira que no ensaio de coluna de lixiviação os valores obtidos foram mais conservadores, enquadrando-se abaixo do agregado com 1% de pirita.

Por outro lado, no ensaio Extrator Soxhlet este situou-se entre as amostras com percentuais de 1% e 5%. Isto pode ser atribuído a influência da temperatura nos processos de oxidação e a menor área superficial de pirita exposta neste agregado. No ensaio Extrator Soxhlet as amostras são aquecidas. Sabendo-se que o agregado Pedreira tem pirita imerso em sua

estrutura e não possui toda a área exposta, como no caso dos agregados com adição do mineral, a metodologia com aquecimento pode ter catalisado a reação do mineral em camadas mais internas da rocha.

4.2.4 Considerações sobre a Fase 1 - Caracterização da reatividade dos agregados

A fase 1 do planejamento experimental analisou a reatividade dos agregados bem como avaliou o uso de técnicas para caracterizar a reatividade dos agregados buscando-se uma metodologia de avaliação destes. A técnica de análise petrográfica mostrou-se eficiente na identificação da presença de sulfetos nas rochas utilizadas na produção de agregados para utilização como agregado.

Também foi possível por análises visuais de imagens ampliadas da pirita caracterizar a morfologia dos grãos, evidenciando a presença de cristais com formas granulares em sua maioria mas também a presença de cristais de forma cubica, habito típico da pirita. Verificou-se também a presença de matéria orgânica, composta basicamente por resíduos de carvão mineral, oriundos da jazida de carvão da qual a pirita teve origem.

Quanto a oxidação da pirita em condições naturais verificou-se a formação de distintas morfologias de cristais sobre a superfície do mineral, todas resultantes de teores diferenciados entre o enxofre e o ferro. Os produtos formados sobre a superfície da pirita, determinados por EDS foram obtidos por cálculo estequiométrico, mostrando diferentes estágios de oxidação, partindo de uma combinação de fases $\text{Fe}_2\text{S}_3/\text{Fe}_7\text{S}_8$, um intermediário $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ e provavelmente uma fase final de oxidação da pirita, o composto acicular FeS_2O_3 (tiosulfato de ferro). Macroscopicamente, estes produtos possuem textura pulverulenta e tonalidades variando de esbranquiçada a marrom.

Quanto aos ensaios de drenagem ácida, os ensaios dinâmicos apresentam menor variabilidade do que os ensaios estáticos. Verificou-se também que o parâmetro condutividade elétrica é mais eficiente do que o parâmetro pH uma vez que o primeiro mostrou-se eficiente para diferenciar os diferentes teores de pirita no agregado miúdo analisado. Sugere-se que a partir dos resultados obtidos um estudo seja desenvolvido a fim de padronizar características do agregado para a análise, principalmente parâmetros como distribuição granulométrica e finura, garantindo-se assim a possibilidade de reprodução do ensaio.

Cabe destacar ainda que, a solução lixiviada durante os procedimentos de ensaio apresentaram coloração diversa em função do teor de pirita, indicando a solubilização dos compostos, podendo-se em trabalhos futuros quantificar o teor de enxofre e ferro disponibilizados na solução, sendo este um parâmetro de interesse para a análise da reatividade dos agregados quando utilizados como agregado para a produção de concretos e argamassas.

4.3 Fase 2 - Avaliação do ataque interno por sulfatos em barras de argamassa

Nesta etapa do trabalho foram avaliadas propostas de metodologia para ensaio acelerado em barras de argamassa para avaliar o comportamento de argamassas com diferentes teores de adição de pirita, em substituição à areia além de monitoramento de barras de argamassas em envelhecimento em ambiente natural.

4.3.1 Envelhecimento natural

Na Figura 33, estão apresentados os resultados de expansão relativa das barras de argamassa, com e sem a presença do agregado contendo sulfetos, submetidas ao envelhecimento em condições naturais de exposição. Para uma melhor visualização do comportamento individual de cada curva, na Figura 34 são apresentados os resultados na forma de múltiplos eixos.

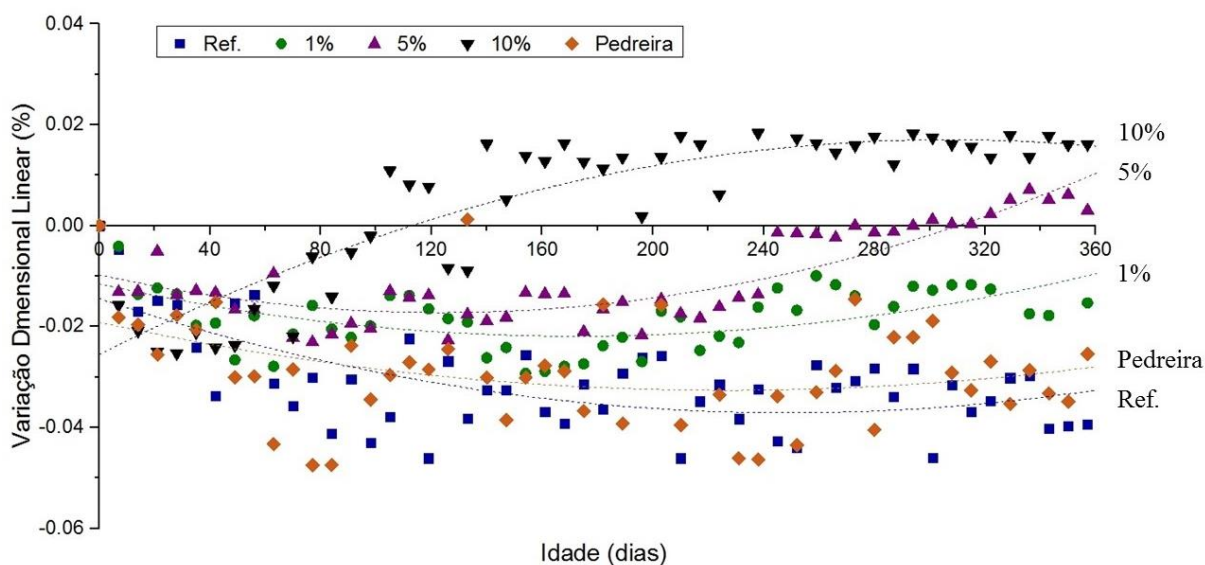


Figura 33: Variação dimensional de barras de argamassa, com diferentes teores de pirita em substituição à areia, submetidas ao envelhecimento natural.

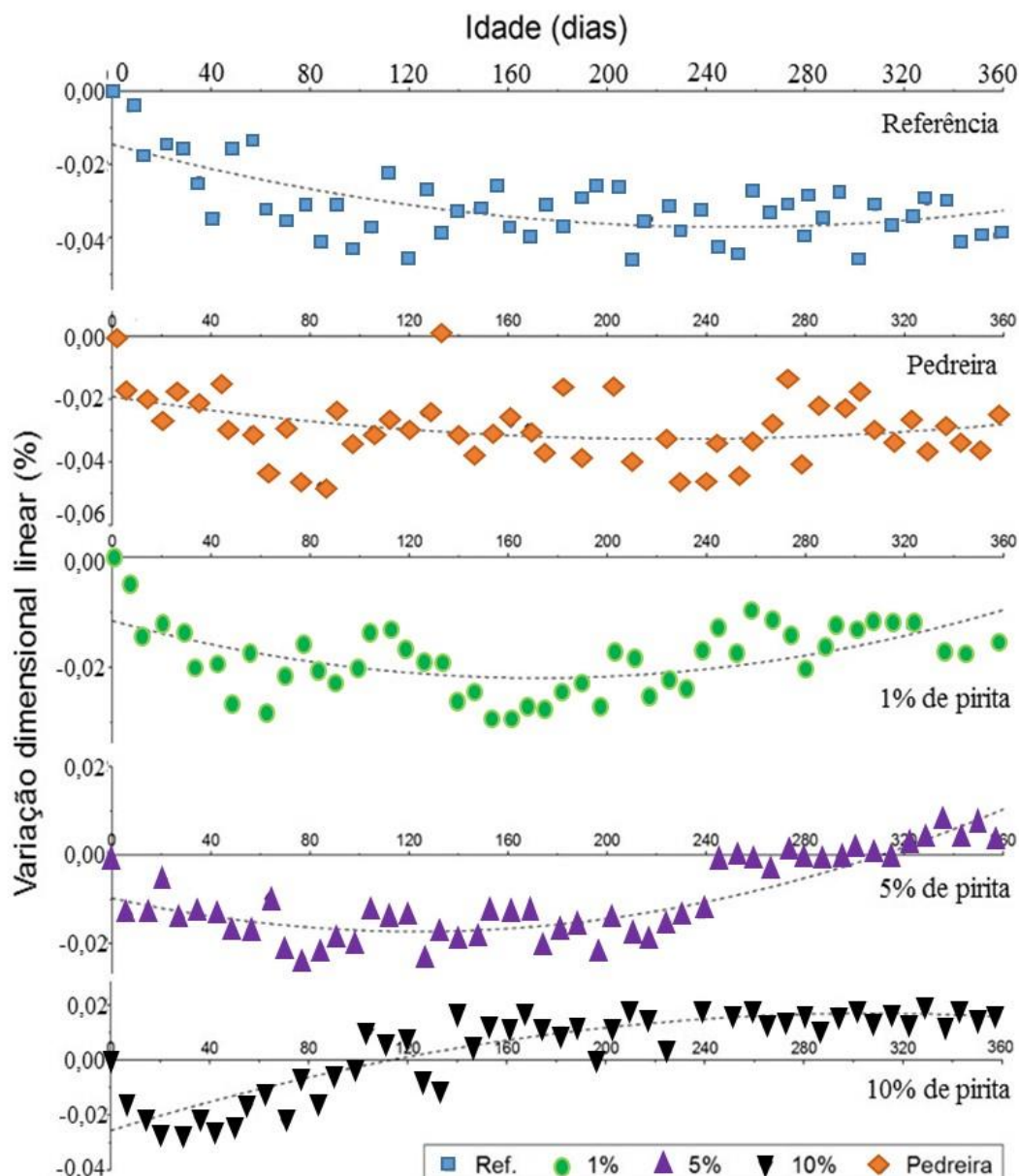


Figura 34: Gráfico com múltiplos eixos com resultados de variação dimensional de barras de argamassa, com diferentes teores de pirita em substituição à areia, submetidas ao envelhecimento natural.

Ao observar-se o comportamento das argamassas verificou-se que em todos os casos estas apresentaram retração nas primeiras idades. Apesar do desempenho similar foi possível identificar que o tempo para que estas invertissem este processo para retornar ao processo de expansão relativa variou em função do teor de pirita adicionado. Aos 30 dias, aproximadamente, as argamassas com 10%, em massa, de pirita já apresentaram inflexão na curva de variação e, depois de 100 dias, começaram a expandir e apresenta uma tendência de estabilização. Este comportamento diferencia a curva da argamassa com 10% das demais, uma vez que a curva de tendência deste traço tem concavidade para baixo diferente das demais.

Por outro lado, a argamassa de referência teve a inversão da sua curva somente depois de 240 dias de exposição em ambiente natural e durante o período monitorado não retornou ao comprimento original. Ressalta-se ainda que a argamassa de referência estabiliza seu comprimento após a referida idade não podendo sequer inferir que esta expande.

A argamassa com agregado Pedreira tem comportamento entre as argamassas de referência e a argamassa com a adição de 1% de pirita, em massa, em sua composição. Comportamento similar ao da argamassa de referência, quanto a expansão, pode ser verificado, onde a argamassa retrai durante um período e estabiliza sua variação dimensional, não podendo inferir sobre expansões das barras de argamassa.

Nas argamassas com adição superior a 5% de pirita, em massa, o aumento nas dimensões lineares, comparados com a fase de inversão da curva, já podem ser verificados a partir de 120 dias.

Em estruturas de concreto ou argamassa endurecidas, segundo Hasparyk *et al.* (2005b) e Helene; Andrade (2007), atuam nos materiais cimentícios, basicamente, dois processos de retração: o autógeno e por secagem. A retração autógena ocorre em função das reações químicas resultantes do processo de hidratação do cimento Portland, na qual o volume total de sólidos e líquidos no “bulk” do material diminui quando da formação dos produtos. Nesta fase, há a sua auto desidratação, a qual é consequente do aumento do consumo de água livre para as reações de hidratação.

Em contrapartida, a retração por secagem trata da perda de água de cristalização da matriz cimentícia para o ambiente, sendo as variações dimensionais iniciais ocasionadas pelas perdas de água capilar ao longo dos meses de envelhecimento natural, e da água adsorvida.

Nas amostras trabalhadas nesta pesquisa, outro fator de retração foi atribuído, o da auto secagem, ocasionada pela formação dos produtos etringita e gipsita, os quais contêm água de cristalização nas suas estruturas.

Apesar disto, a retração por secagem deve ser o efeito predominante nas argamassas, uma vez que estas saíram de uma condição de saturação durante os 14 dias iniciais de cura e foram expostas às condições ambientais, com uma umidade relativa do ar menor, se comparada à solução de cal. Os resultados foram consonantes com o indicado por Troxell *et al.* (1958), que indicou que até 75% da retração por secagem ocorre após 2 semanas.

Na Figura 35, estão apresentadas as micrografias por FEG SEM da argamassa com 10%, em massa, de pirita aos 42 dias de envelhecimento natural.

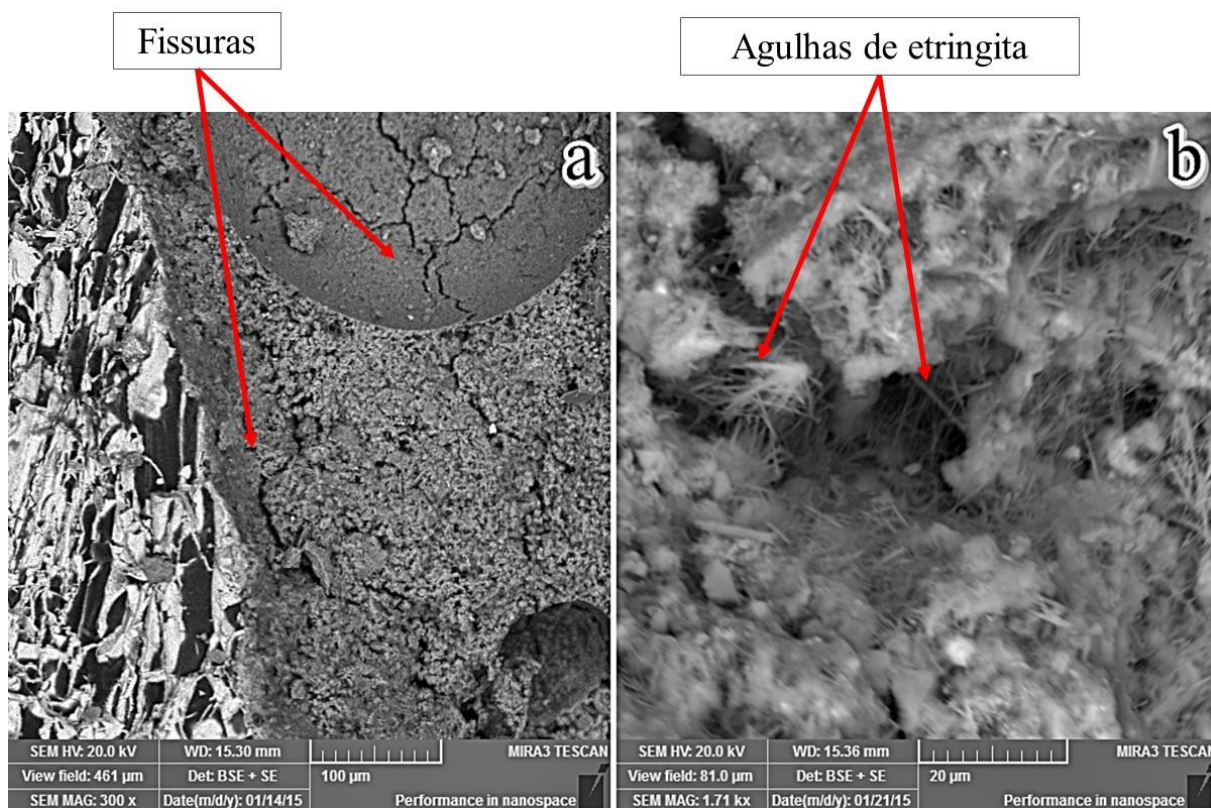


Figura 35: Microscopias das barras de argamassa aos 42 dias, com detalhamento para a (a) microfissuração da pasta e na região de interface pirita/ pasta, e (b) dos produtos formados na pasta cimentícia na região de interface.

Pela análise da região de interface entre a pasta de cimento e a pirita na argamassa de 42 dias (Figura 35a), verificou-se que a região pode ser caracterizada pela presença de fissuração. Verificou-se, também, a ocorrência de cristais com morfologia acicular e com composição química, identificada por EDS, similares à etringita (Figura 35b). A fissuração na pasta pode ter sido influenciada, inicialmente, pela formação dos produtos da oxidação da pirita, que tendem a provocar um aumento de volume na ordem de 3,05 cm³ a 6,04 cm³ por mol de sulfeto, devido à formação do hidróxido de ferro, conforme relatado por Casanova *et al.* (1996) e Bosch (2009).

Na Figura 36, pode-se notar que a oxidação do sulfeto sobre as superfícies das barras de argamassa aos 42 dias formou um composto com tonalidade marrom que pode ser resultante da formação do hidróxido férrico, conforme já apresentado na literatura por Casanova *et al.* (1996) e Hasparyk *et al.* (2005b).

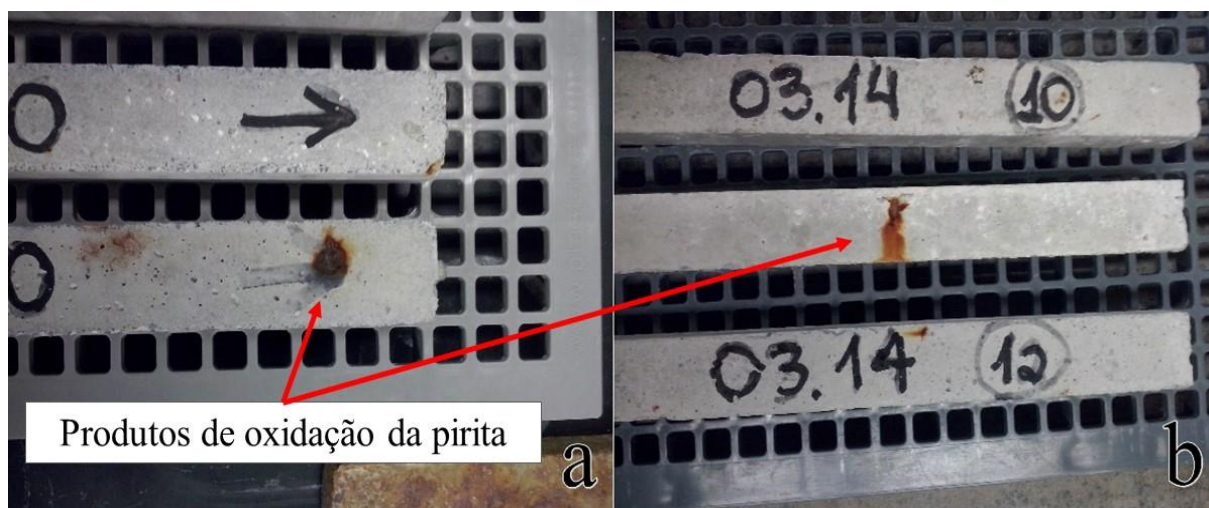


Figura 36: Barras de argamassa aos 42 dias de exposição natural: (a) com adição de 10%, em massa, de pirita e; (b) com adição de 5%, em massa, de pirita.

Durante o processo de oxidação, além da formação de óxidos Fe^{2+} e Fe^{3+} , há a liberação do íon sulfato, que em solução aquosa no interior da pasta de cimento tende a gerar expansão de até $172 \text{ cm}^3/\text{mol}$ de sulfeto ($\approx 143\%$), devido à formação de compostos como a etringita e a gipsita (CASANOVA *et al.*, 1996; ARAÚJO, 2008; MEHTA e MONTEIRO, 2008). A presença de etringita foi verificada na pasta da argamassa (Figura 37) e confirmada pelas análises de EDS, apresentada na Tabela 18.

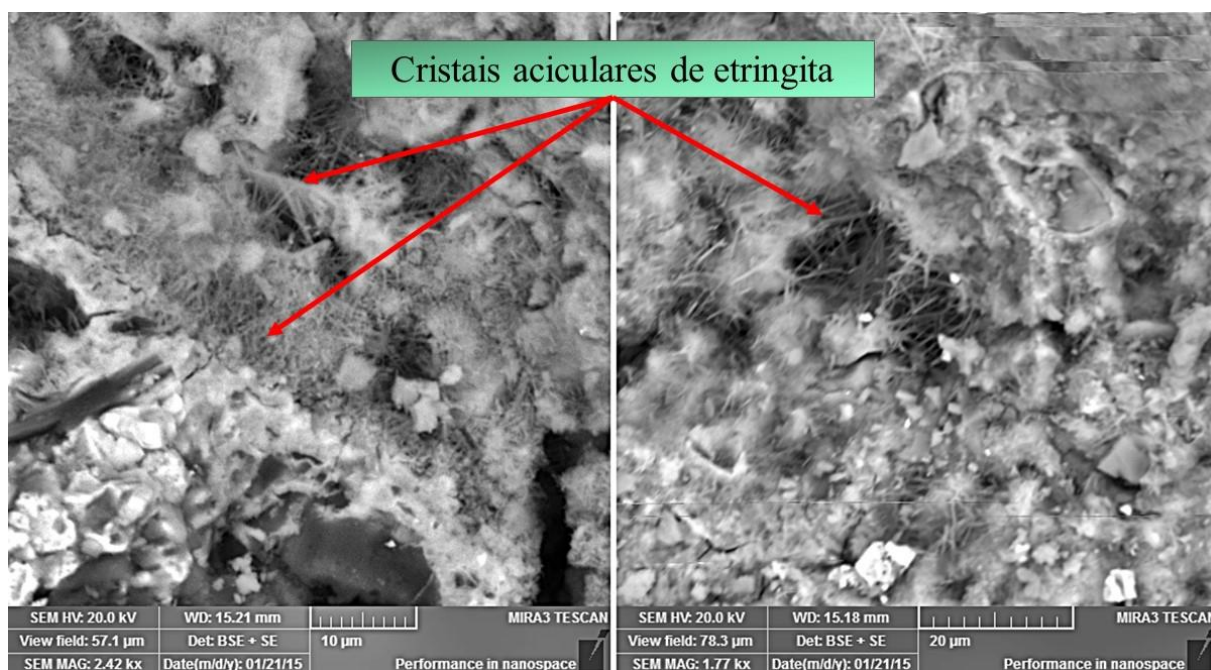


Figura 37: Microestrutura de argamassa com adição de 10% de pirita aos 42 dias de exposição natural, evidenciando a presença de cristais aciculares de etringita.

Tabela 18: Análise química elementar dos compostos na pasta de cimento aos 42 dias, obtidos por EDS

	Análise química, por EDS, em %				
	O	S	Fe	Al	Ca
Figura 37a	58,33	8,45	-	5,05	28,17
Figura 37b	52,2	8,4	4,8	2,7	31,2

A oxidação do sulfeto forma nas áreas superficiais das amostras de argamassa (superfícies de poros e trincas e área superficial da amostra) compostos de ferro como o sulfato e, dependendo do pH do meio, o hidróxido férrico, cuja solubilidade fica diminuída, influenciando na redução da aderência dos materiais cimentícios (SOUZA, 2013). Estes compostos puderam ser visualizados nas barras de argamassa, conforme Figura 36.

Nos resultados dos ensaios de envelhecimento da argamassa aos 90 dias foram verificadas alterações na microestrutura, conforme mostrado na Figura 38, onde as presenças de microfissuras e de cristais com morfologias distintas puderam ser evidenciadas. Verificou-se também a formação de cristais de sulfato de ferro (relação S/Fe= 0,65) sobre a superfície da argamassa, conforme mostrado na Figura 39 e na Tabela 19.

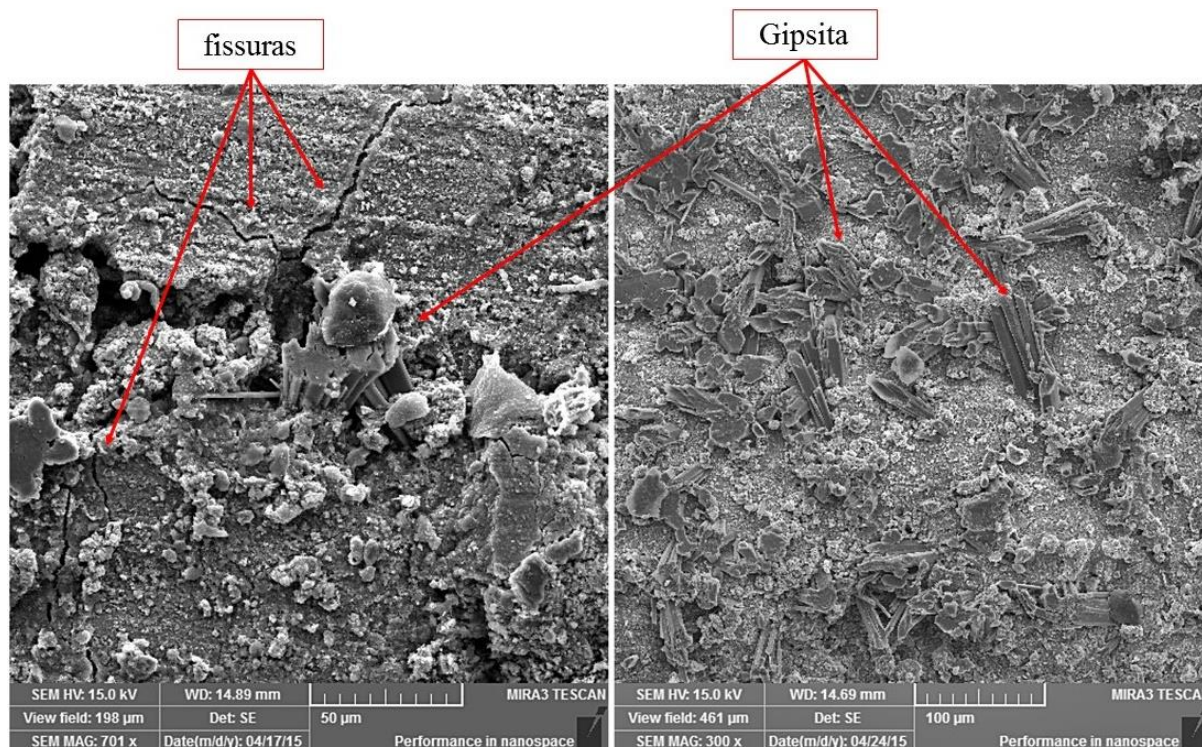


Figura 38: Micrografias, por FEG SEM das barras de argamassa aos 90 dias: (a) microfissuração da pasta; (b) gipsita formada na superfície.

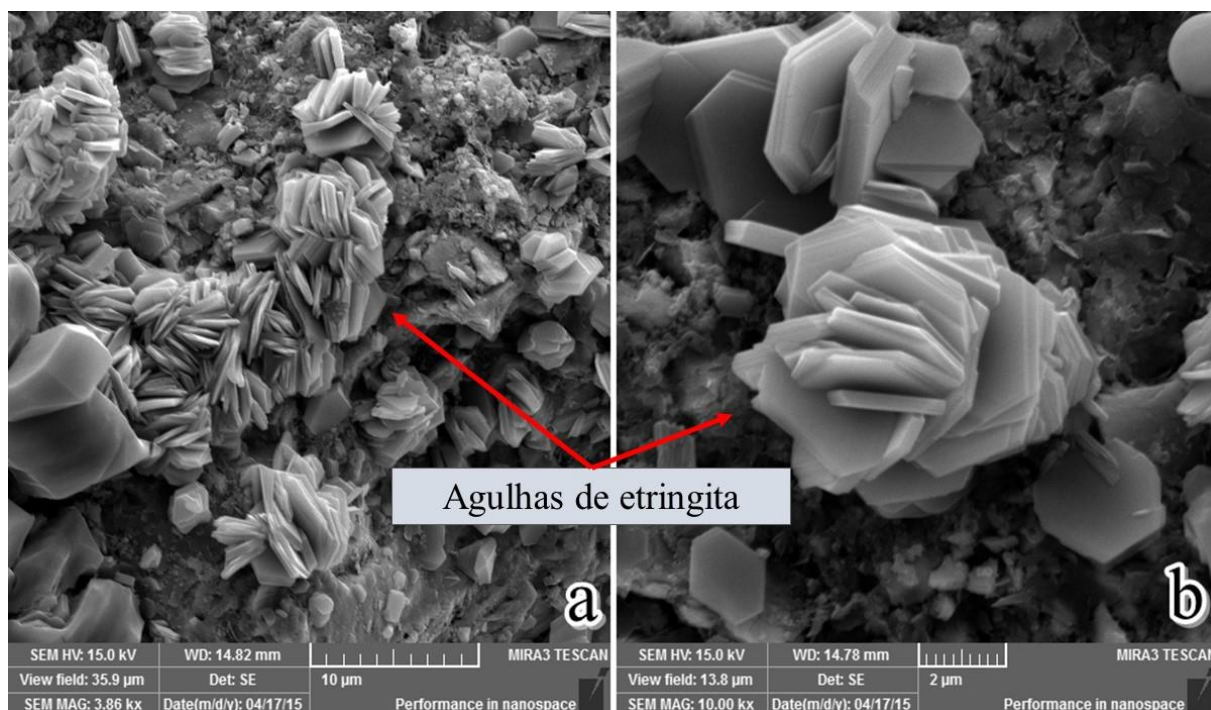


Figura 39: Microscopias das barras de argamassa aos 90 dias com destaque a formação de compostos a base de enxofre e ferro.

Tabela 19: Análise química elementar dos compostos na pasta de cimento aos 42 dias, obtidos por EDS.

	Análise química, por EDS, em %					
	Fe	S	Ca	O	Na	K
Figura 39a	41,71	27,25	-	29,81	0,79	0,44
Figura 39b	49,2	31,5	-	15,92	0,65	2,73
Figura 40a	0,83	20,24	36,63	42,03	-	-
Figura 40b	-	30,88	43,19	25,93	-	-

A ocorrência de cristais de etringita na pasta da argamassa aos 42 dias foi mais evidente do que a da gipsita, sendo o segundo o produto predominante aos 90 dias tanto em vazios da argamassa (Figura 40a e Tabela 19) quanto na região de interface entre a pasta e o agregado (Figura 40b e Tabela 19). Este fato pode estar atribuído à disponibilidade das fases aluminatos da pasta de cimento na interface com o agregado. Estas fases são mais estáveis que os compostos de cálcio, principalmente a portlandita, e passam a ter menos disponibilidade para reagir em um pequeno volume do material ao longo do tempo, por isso o aumento da fase gipsita com o envelhecimento da amostra.

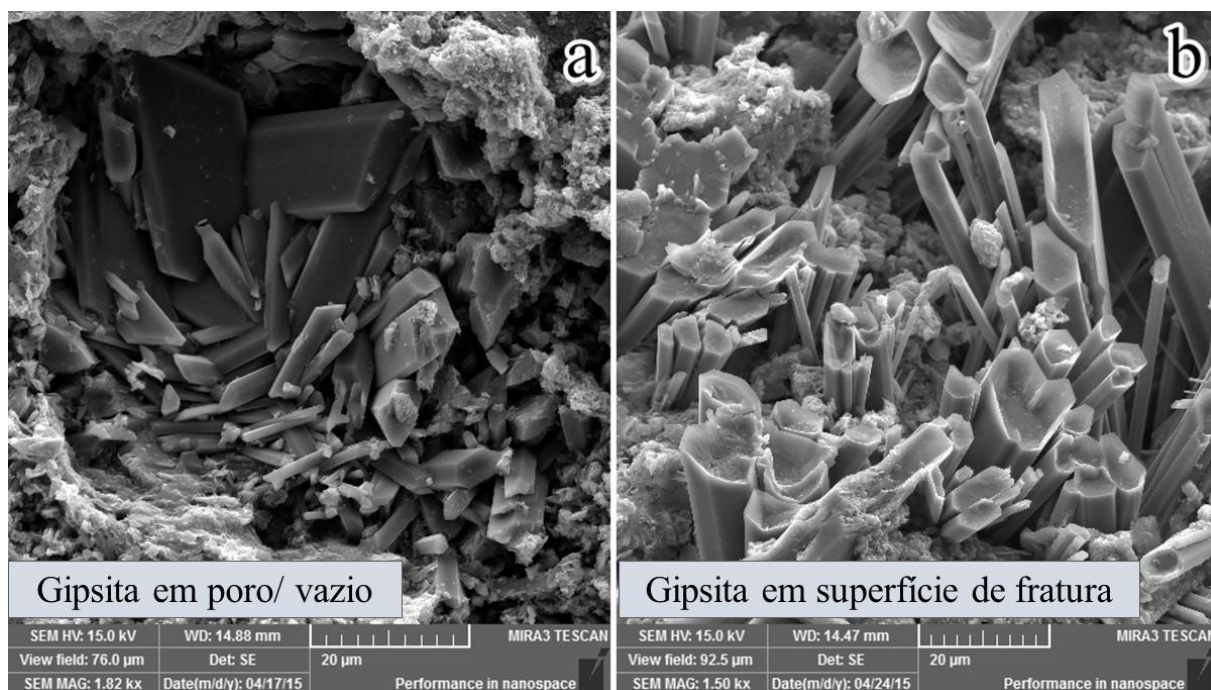


Figura 40: Microscopias das barras de argamassa aos 90 dias com destaque a formação de compostos a base de enxofre e cálcio: (a) em poro da argamassa e; (b) em superfície de fratura na região de interface pasta agregado.

Também, há a hipótese da formação de cristais de etringita, verificada com predominância até os 42 dias, ser favorecida em ambiente cujo pH varia entre 10,5 e 11,5. Se os cristais de etringita estiverem disponíveis em pasta com baixa alcalinidade, eles podem ser decompostos dando origem a outros sulfoaluminatos ou a monosulfoaluminatos e à gipsita, conforme visualizado nas micrografias após 90 dias de exposição. Segundo os dados da literatura (CASANOVA *et al.*, 1996; AYORA *et al.*, 1998), a gipsita é o produto predominante na superfície do material em pH inferior a 10,5.

Já, aos 360 dias de monitoramento, as manchas de ferrugem ficaram evidentes em todos os traços de argamassas com sulfeto em sua composição, indicando a oxidação da pirita. O grau de oxidação superficial nas barras ficou evidenciado em função do teor de sulfeto contido nas argamassas, conforme pode ser verificado na Figura 41.

Além dos pontos destacados, verificou-se na idade de 360 dias um processo de degradação da pasta de cimento com lascamento e fissuração orientada radialmente sobre os agregados contendo sulfeto do concreto, conforme pode ser evidenciado na Figura 42 e na Figura 43, tendo sido possível verificar pontos de intumescimento da pasta.



Figura 41: Barras de argamassa com diferentes teores de pirita, aos 360 dias de exposição natural.

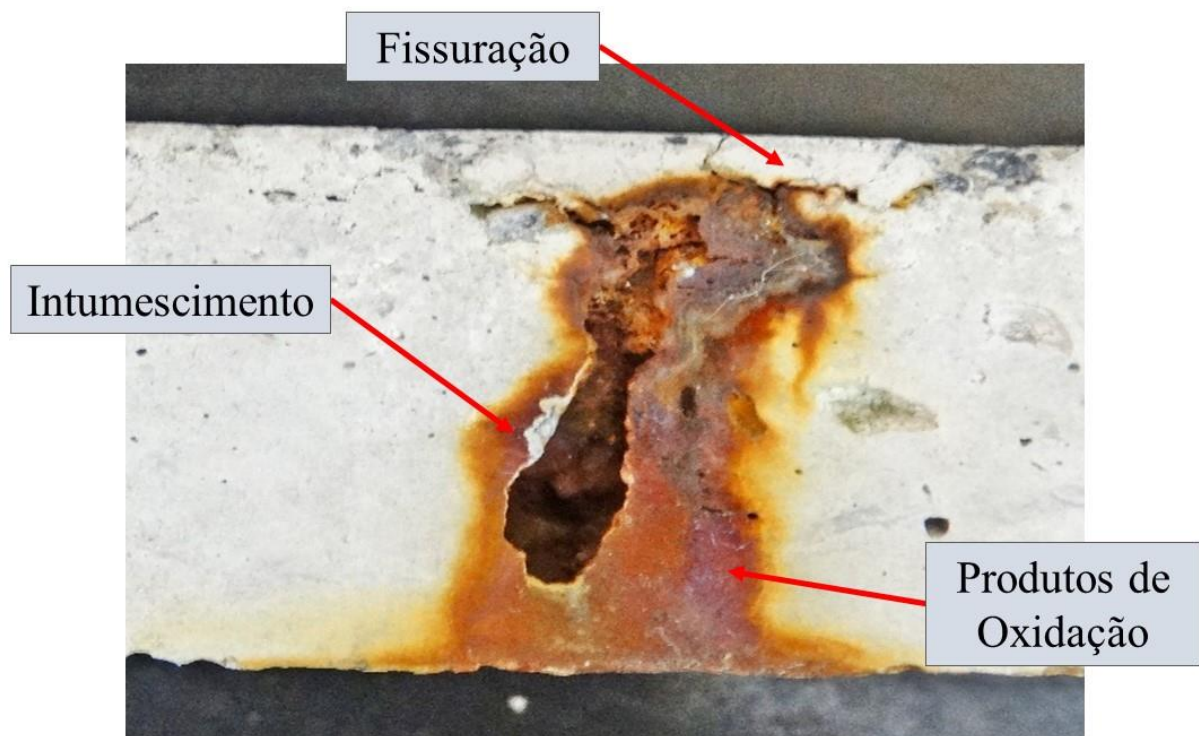


Figura 42: Barras de argamassa com 5% de pirita aos 360 dias de exposição natural.



Figura 43: Configuração típica do processo de fissuração e oxidação em barras de argamassa com pirita aos 360 dias de exposição natural.

O comportamento verificado nas barras de argamassa contendo pirita em sua composição se assemelhou ao modelo proposto por Santhanam *et al.* (2002) para o ataque externo por sulfatos, onde o avanço da manifestação progrediu em estágios. No caso do ataque interno, as fissuras progrediram também de forma mais intensa do exterior para o interior da argamassa, sendo neste caso o agente catalizador o oxigênio e a água.

Com o avanço do processo de oxidação e de microfissuração da região do agregado, os caminhos preferenciais foram criados para a entrada de mais oxigênio e água tornando o processo gradativo e direcionado para o interior do material. Na Figura 44, está apresentada a microestrutura da argamassa contendo 5%, em massa, de pirita aos 360 dias de envelhecimento natural.

De forma similar ao verificado nas argamassas aos 90 dias de envelhecimento, aos 360 dias, houve a predominância de cristais de gipsita na microestrutura da superfície externa e de fratura das argamassas sob envelhecimento natural, conforme pode ser verificado nas micrografias por FEG SEM apresentadas na Figura 44a a Figura 44c. A presença de microfissuras na estrutura da matriz hidratada foi verificada com frequência nas regiões próximas aos cristais de gipsita, propagando-se até a superfície das barras de argamassa, conforme foi verificado na Figura 43.

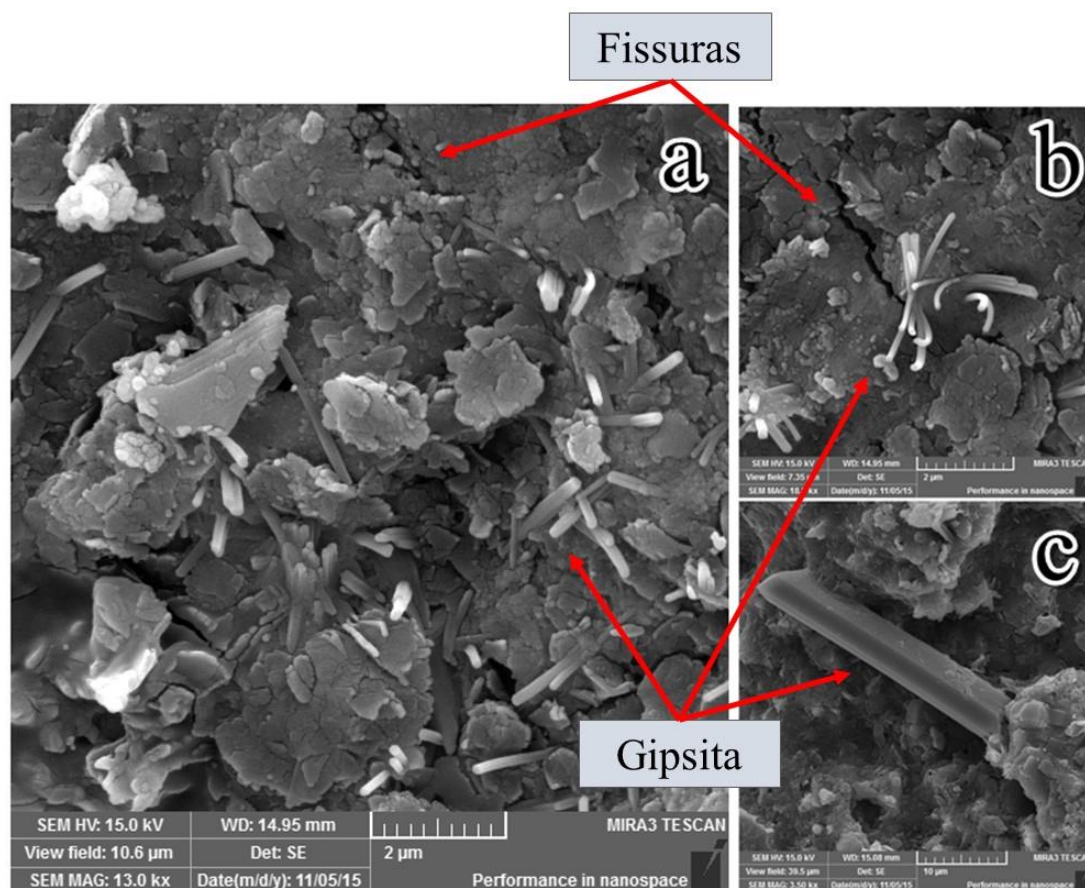


Figura 44: Microestrutura da argamassa contendo pirita em sua composição aos 360 dias de envelhecimento natural: (a) Cristais de gipsita dispersos na superfície da argamassa; (b) microfissuração em região próxima a formação de cristais e; (c) gipsita em placa com forma bem definida.

Baseado nas discussões e nas observações anteriores a hipótese para o processo de oxidação da pirita e consequente ataque interno por sulfatos pode ser resumido em duas etapas. Na primeira, o sulfeto presente na composição das argamassas na forma de pirita encontra-se no interior do material em uma condição de estabilidade favorecida pela alta alcalinidade da microestrutura da pasta hidratada. Com a disponibilização de oxigênio e umidade, o mineral inicia o processo de oxidação gerando os íons sulfato e ferro, sendo este último depositado na forma de óxidos e hidróxidos de ferro nas regiões de interface pasta - agregado.

A maior concentração de produtos decorrentes da oxidação da pirita fica evidenciada em regiões mais próximas da superfície das argamassas na forma de produtos ferruginosos. Ao seccionar a barra de argamassa, verificou-se que os agregados mais próximos à superfície ficaram mais oxidados do que os agregados mais internos. Este fato, pode ser atribuído à maior concentração de oxigênio externo que tende a difundir para o interior das barras de argamassa pela estrutura porosa do material. Sendo assim, sob esta perspectiva, o ataque por sulfatos de origem interna ocorre de forma similar ao ataque externo, havendo uma frente de ataque da

superfície para o interior do material. Ressalta-se que neste caso a solução agressiva é o oxigênio que difunde para o interior da argamassa. Ainda, que menos agressivo, a ação do oxigênio no interior do material também está ocorrendo, uma vez que no interior dos poros da argamassa encontra-se uma concentração de oxigênio dissolvido na solução de poros e com potencial para desencadear as reações, conforme foi verificado nos ensaios acelerados.

Posteriormente a oxidação da pirita, microfissuras foram formadas na região de interface pasta/agregado, disponibilizando caminhos preferenciais para a entrada de oxigênio e a potencialização das reações oxidativas. Além dos óxidos e hidróxidos de ferro houve a disponibilização dos íons sulfato que reagiram com os compostos da pasta hidratada formando cristais de etringita nas primeiras idades e, posteriormente, com a diminuição dos aluminatos na interface e solução de poros, predominou a formação de cristais de gipsita.

4.3.2 Envelhecimento acelerado em solução de sulfato de sódio

Na Figura 45, está apresentado o gráfico com o comportamento das argamassas durante os 42 dias em ensaio acelerado em solução de sulfato aquoso, seguindo os procedimentos propostos pela NBR 13583 (ABNT, 2014).

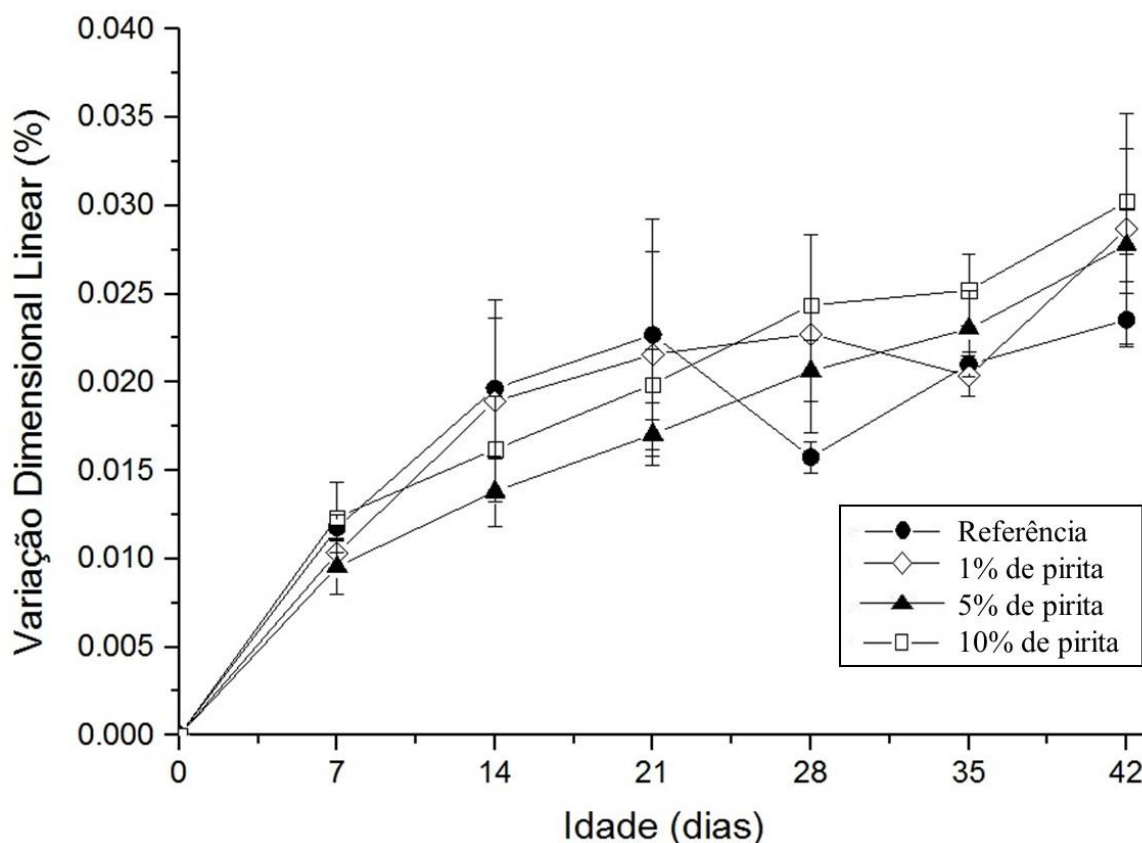


Figura 45: Expansão relativa resultante das argamassas, com diferentes teores de pirita em substituição à areia, em ensaio acelerado conforme NBR 13583: 2014.

Ao verificar-se o comportamento das curvas de expansão, não foi possível identificar diferenças significativas entre as argamassas independentemente do teor de pirita adicionado nas misturas. Assim, supôs-se que, apesar da reação de oxidação do sulfeto, os íons sulfatos liberados no processo não contribuíram significativamente para as expansões dos corpos de prova. Estes resultados foram validados pelo uso do teste de Tukey. Além disto, os resultados de porosimetria por intrusão de mercúrio das amostras não indicaram mudanças significativas na porosidade das argamassas, conforme pode ser verificado na Tabela 20.

A porosidade medida nas argamassas foi de, aproximadamente, 8,9% a 12,6% na idade inicial (14 dias após moldagem e início do processo acelerado). Após 42 dias de ensaio acelerado o resultado do teste demonstrou não haver alterações significativas, com exceção da argamassa com adição de 1%, em massa, de pirita (redução de porosidade de 4,2%).

Nesta propriedade medida não foi observado algum padrão estatístico em função do teor de pirita adicionado, uma vez que a redução de porosidade entre a argamassa de referência e com adição de 10%, em massa, de pirita foram similares ($\approx 2\%$).

Tabela 20: Porosidade das barras de argamassa, antes e após ensaio acelerado por sulfatos conforme NBR 13583: 2014.

	Porosidade (%)		
	0 dias (antes de imersão)	42 dias em solução de cal	42 dias em solução de sulfato
Referência	12,6	13,4	9,7
1% de pirita	12,3	10,0	8,1
5% de pirita	10,6	9,5	10,3
10% de pirita	8,9	9,0	6,9

Apesar dos íons sulfatos liberados pela reação da pirita não apresentarem contribuição significativa para as expansões finais das argamassas, no período de análise, foi possível verificar que as configurações do ensaio apresentaram condições para que as reações de oxidação se iniciassem.

Na Figura 46, foi possível visualizar as regiões com produtos oriundos da oxidação da pirita em barras de argamassa submetidas ao ensaio acelerado conforme NBR 13583: 2014 aos 35 dias.



Figura 46: Barras de argamassa contendo pirita após ensaio acelerado conforme NBR 13583: 2014 aos 35 dias.

Segundo Araújo (2008), Gomides (2009), Oliveira (2011) e Duarte (2011), os processos de oxidação da pirita e de outros minerais contendo sulfetos dependem, inicialmente, da presença do oxigênio e da umidade. Sendo as argamassas imersas em solução, há umidade disponível, no entanto, pode haver carência de oxigênio. Este fator pode ter contribuído para a baixa influência da pirita nas reações, pois conforme citado por Rodrigues *et al.* (2015), uma amostra de sulfeto de ferro imersa em água ou mantida a 100% de umidade relativa tende a não oxidar ou a taxa de oxidação será lenta.

Outro fator de influência no processo de oxidação do sulfeto é a temperatura. No ensaio proposto pela NBR 13583 (ABNT, 2014) a temperatura de ensaio foi de 40 °C. Kwong, (1995) *apud* Oliveira (2011) verificou que a velocidade de reação se duplica para um aumento de temperatura de 25 para 35 °C. O valor adotado no ensaio parece adequado para acelerar os processos reativos da pirita, porém outros valores devem ser avaliados a fim de buscar a temperatura mais adequada. Há que se levar em conta, no entanto, que as temperaturas muito elevadas podem degradar a argamassa devido a tensões internas e por decomposição dos compostos hidratados.

Na NBR 13583 (ABNT, 2014) está apresentada a metodologia para a avaliação da capacidade do aglomerante em resistir ao ataque por sulfatos de origem externa, não fornecendo, no entanto, limites de expansão para a aceitação destes materiais. Marciano (1993) recomendou que aos 42 dias a expansão resultante, em ensaio acelerado em solução de sulfato, fosse menor do que 0,030% para que a argamassa fosse considerada resistente. Pelos resultados

obtidos, as argamassas de referência bem como as argamassas com os diferentes teores de pirita poderiam ser utilizadas. Sendo a configuração do ensaio inadequada para avaliar os agregados contendo sulfetos, este limite proposto pode ser utilizado como um parâmetro inicial para futuros estudos.

Para verificar a influência do teor de sulfeto contido na argamassa com relação ao seu coeficiente variação linear em função do tempo, o teste com barras similares aos ensaiados na Figura 45 foi realizado conforme a NBR 13583 (ABNT, 2014), em solução saturada com cal. Pelos resultados obtidos notou-se não haver padrão estatístico em função do teor de pirita na mistura. O traço com adição de 1%, em massa, de pirita, praticamente não alterou seu comportamento ao longo dos 42 dias de imersão enquanto que as argamassas de referência e as de substituição com 5%, em massa, de pirita, apresentaram no final do período coeficientes de variação linear positivo de 0,055% e de 0,040%, respectivamente, com diferenças nas expansões finais em torno de 0,015%, conforme pode ser verificado na Figura 47.

Como pode ser observado na Figura 48, a análise por XRD na série de referência não apresentou alteração de fase química perceptível relativa aos ensaios de envelhecimento acelerado das argamassas em solução da cal e de sulfato de sódio. A análise por XRF das composições com 1% de pirita estão apresentadas em função do tempo de envelhecimento na Tabela 21 e ilustram não ter havido inserções significativas de sais das soluções nas suas misturas.

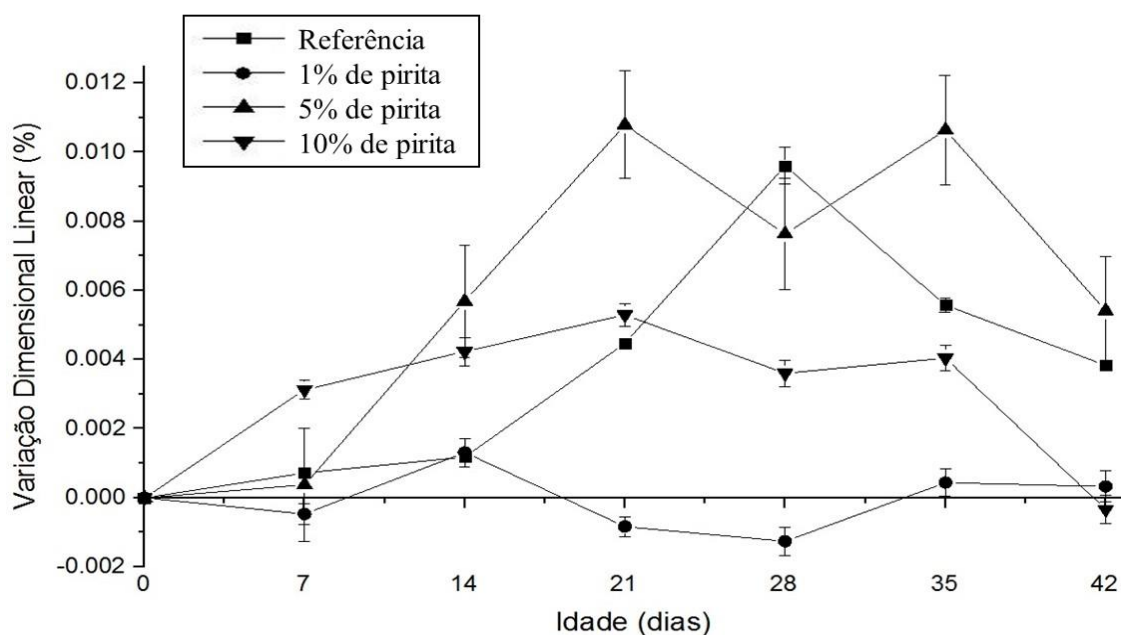


Figura 47: Expansão média das barras em ensaio acelerado conforme NBR 13583 (ABNT, 2014) curadas em água saturada com cal.

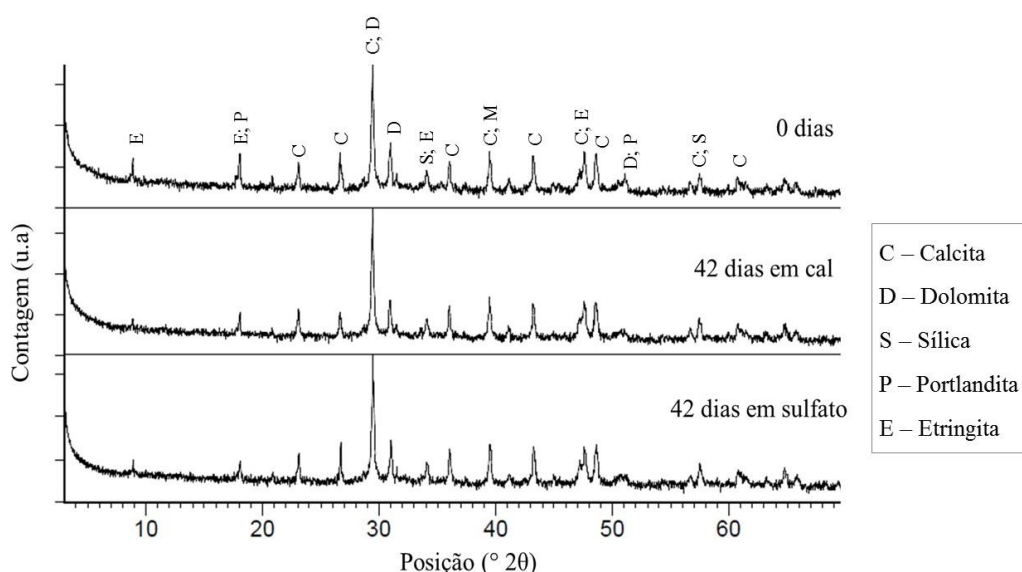


Figura 48: Cristais identificados por XRD das barras de referência em ensaio acelerado conforme NBR 13583 (ABNT, 2014): (a) antes de imersão em solução; (b) curadas em água saturada com cal e, (c) expostas à solução agressiva de sulfato de sódio.

Tabela 21: Composição química por fluorescências de raios X das argamassas com adição de referência e com adição de 1% de pirita em solução de cal e sulfato.

Data		CaO (%)	SiO ₂ (%)	MgO (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	SO ₃ (%)	K ₂ O (%)	SrO (%)	TiO ₂ (%)	Na ₂ O (%)	P.F (%)
Argamassa de referência												
0	-	49,6	6,9	2,4	2,1	1,4	0,7	0,3	0,2	0,1	-	36,0
42	Cal	49,7	6,9	2,2	2,2	1,4	0,7	0,3	0,2	0,1	< 0,1	36,2
42	Sulf.	49,5	6,6	2,0	2,1	1,3	1,6	0,3	0,2	0,1	0,4	35,8
Argamassa com substituição da areia por de 1% de pirita												
0	-	49,3	7,1	2,5	2,3	1,6	1,0	0,3	0,2	0,1	0,1	35,9
42	Cal	49,7	6,9	2,4	2,2	1,6	0,3	0,3	0,2	0,1	0,1	35,5
42	Sulf.	48,8	7,0	2,2	2,2	1,7	2,0	0,3	0,2	0,2	0,5	35,0

Um parâmetro resultante desta metodologia empregada pode ser verificado na imagem micrográfica por FEG SEM/EDS apresentada na Figura 49. Na região de interface entre o agregado contendo o sulfeto mineral e a pasta da argamassa foi possível observar que a maior concentração de ferro encontrava-se na superfície da pirita, mas, que este teve uma tendência de difundir para a pasta de cimento hidratada. Como consequência deste processo observaram-se manchas com tonalidade marrom na região da pasta, típicas de processo oxidativo, conforme já verificado na Figura 46.

O perfil da imagem compreendeu as regiões do agregado contendo o sulfeto mineral e as de interface com a pasta. Por este espectro foi possível visualizar, também, maior concentração de enxofre na região da pirita e uma redução deste nas regiões de interface, mas com sua possível difusão no sentido da argamassa, o que pode ter provocada, também, a reação de ataque por sulfato, observada na matriz.

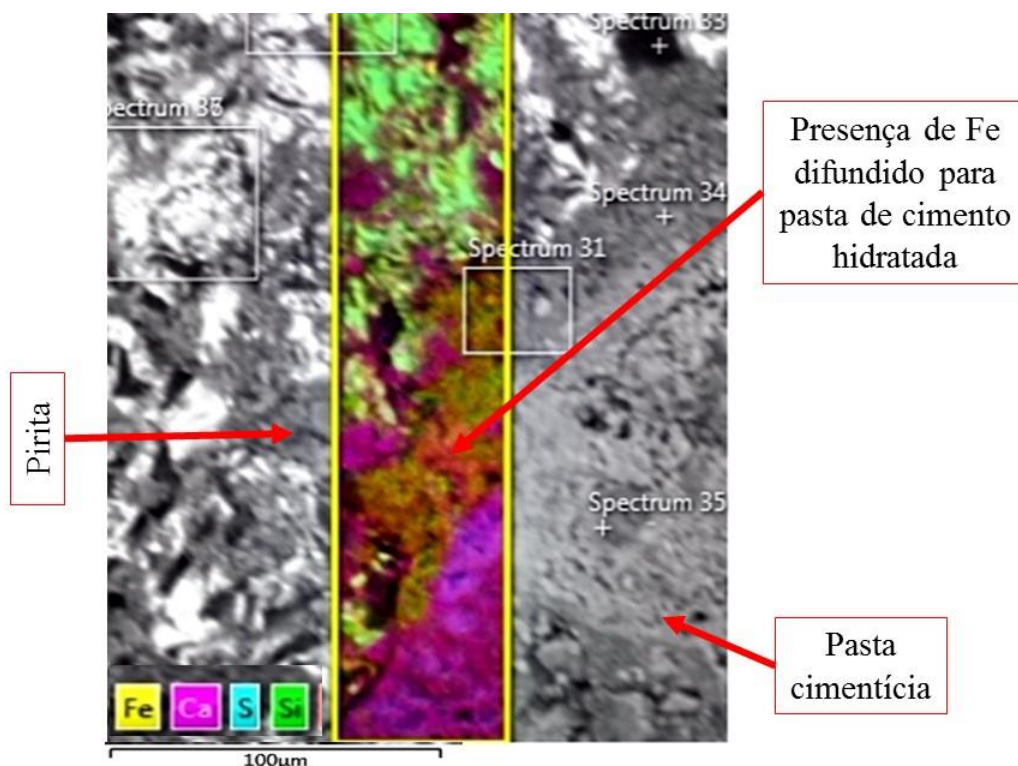


Figura 49: Espectro de EDS da interface agregado sulfetado e argamassa de amostras fraturadas após ensaio acelerado em solução de água saturada com cal.

Os resultados de EDS das barras em solução de água saturada com cal, somados aos pontos de óxido de ferro verificados nas suas superfícies (Figura 46) demonstraram que a presença de uma solução combinada e a uma temperatura de 40 °C, foi eficiente na ativação das reações de expansão. A combinação tanto da solução quanto da temperatura podem ser pontos iniciais para o estudo. Baseado nisto, procederam-se configurações alternativas ao ensaio de norma alterando-se as soluções de imersão e a forma de ciclagem.

4.3.3 Envelhecimento acelerado em solução de peróxido de hidrogênio

Na Figura 50, estão apresentados os resultados periódicos, de 7 dias, do ensaio acelerado em solução de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) com concentração de 5%, em volume, e com ciclos de imersão das argamassas por 1 dia e 6 dias em estufa à 40 °C.

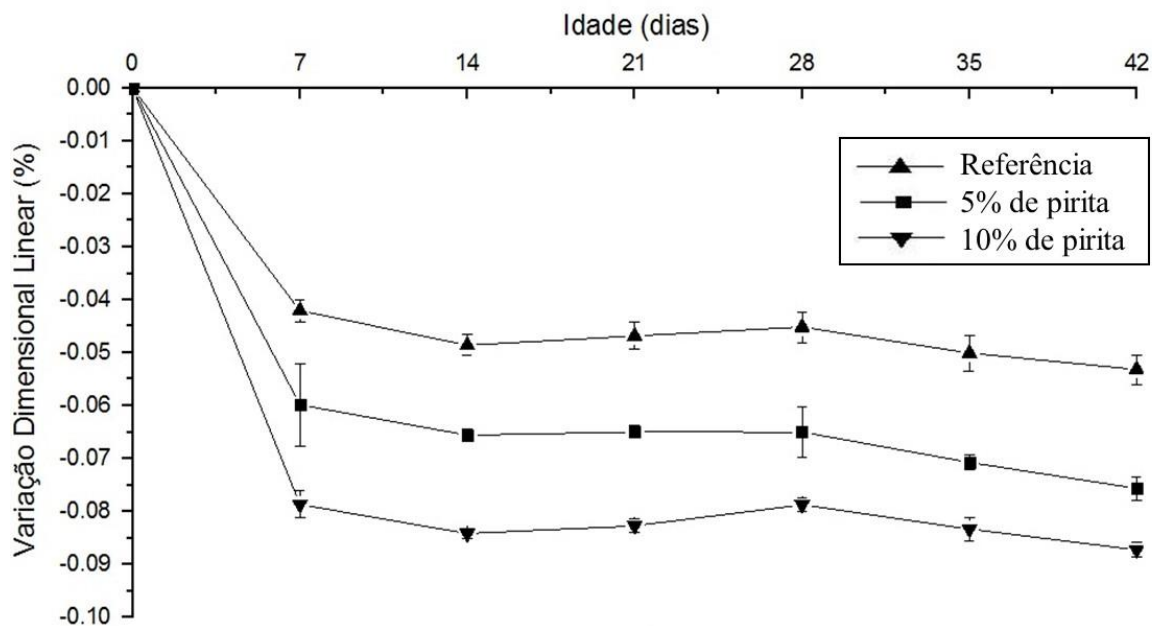


Figura 50: Variação linear de argamassas em ensaio acelerado imersas em peróxido de hidrogênio com concentração de 5%.

Com este ensaio foi possível verificar que nesta configuração, após 1 dia de imersão em peróxido de hidrogênio, houve uma expansão relativa da argamassa (0,002%), não perceptível na escala configurada do gráfico da Figura 50, e que após 6 dias em estufa esta retraiu até os 42 dias de ensaio, sendo tal retração proporcional ao teor de pirita na mistura, chegando a 0,040% para o ref, 0,060% para a amostra com 5%, em massa, de pirita e de 0,080% para a argamassa com 10%, em massa. Este efeito pode ter sido ocasionado pela afinidade da pirita com a água.

Apesar da eficiência da metodologia em permitir a diferenciação entre os diferentes teores de pirita nas composições das argamassas, o efeito verificado nas barras, no período de ensaio, foi predominante de retrações. A imersão intercalada das barras em solução de peróxido e na estufa proporcionou uma variação linear positiva relativa a cada leitura anterior, porém ao longo do ciclo predominaram os valores de retração nas barras de argamassa, não demonstrando o efeito principal do ataque por sulfatos de origem interna que é a expansão.

Diferentemente dos resultados de envelhecimento natural, para esta configuração de ensaio, quanto maior foi o teor de pirita adicionado nas argamassas maior foi a retração resultante, tendo ocorrido na primeira semana percentuais médios de -0,042% para a amostra de referência, -0,060 para 5%, em massa, de pirita e de -0,079% para 10% e estes tenderam a estabilização após esta idade. Na sequência, entre 7 e 42 dias de teste a variação percentual das amostras ficou em torno de 0,01%, ou seja, pouco perceptível.

O teste executado teve como finalidade promover a oxidação da pirita (FeS_2) no interior da argamassa e a liberação dos íons sulfato e dos óxidos e hidróxidos de ferro. Sendo a solução de peróxido de hidrogênio substituída semanalmente, ocorreu um processo de lixiviação e de dissolução constante do sulfato disponibilizado, conforme pode ser visualizado pelas distintas tonalidades das soluções aquosas mostradas na Figura 51 e na Figura 52.

Com a renovação do ciclo e a substituição da solução de peróxido de hidrogênio os íons sulfatos disponibilizados foram descartados e a dissolução deve ter reduzido o efeito de expansão/retração provocado pela combinação dos íons sulfatos com os compostos da pasta cimentícia.



Figura 51: Barras de argamassa com adição de 10%, em massa, de pirita, imersas em solução de peróxido de hidrogênio.

As diferenças nas colorações do lixiviado obtidas no ensaio com barras de argamassas remeteram ao ensaio de drenagem ácida apresentado em 4.2.3, podendo-se assim supor que isto se deveu à oxidação da pirita no interior das argamassas.

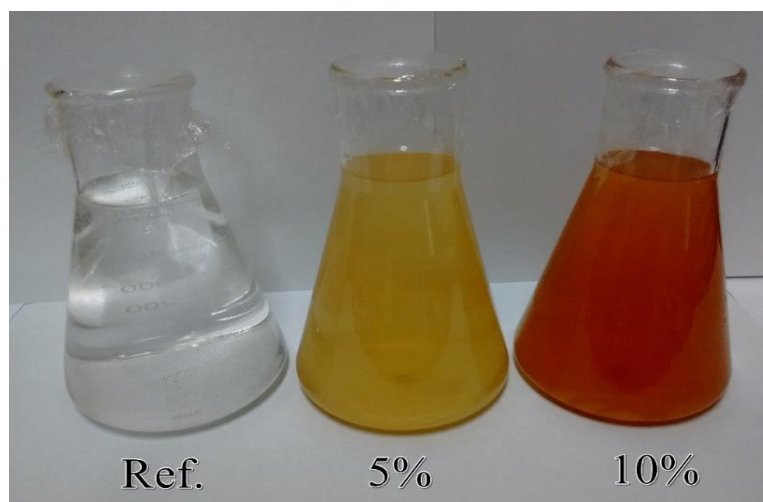


Figura 52: Solução de peróxido de hidrogênio e produto lixiviado das barras de argamassa após imersão.

Para certificar que o efeito verificado da retração foi consequente da substituição semanal da solução, outro teste foi elaborado, mantendo-se a solução aquosa inicial até o final do ensaio. Na Figura 53, estão apresentados os resultados desta nova metodologia de variação linear de barras de argamassa imersas em solução de peróxido de hidrogênio sem troca da solução e sob imersão durante os 42 dias de análise.

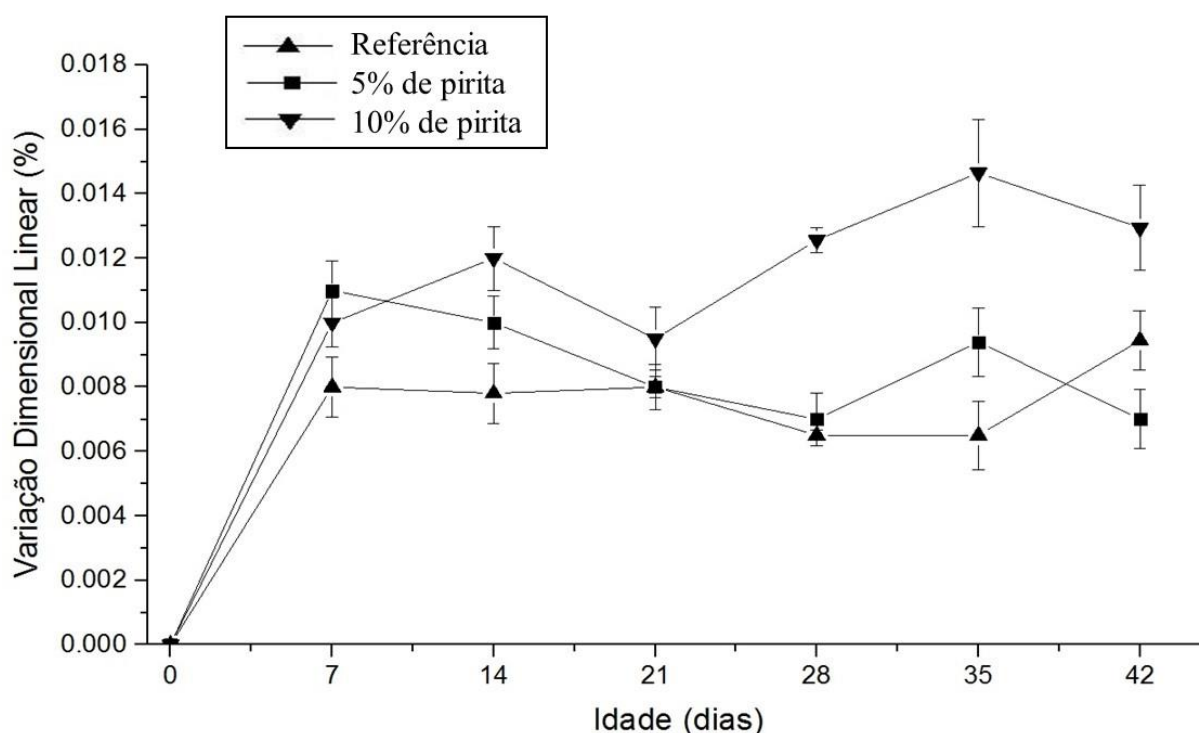


Figura 53: Variação linear de argamassas em ensaio acelerado imersas em peróxido de hidrogênio com concentração de 5% sem substituição da solução.

Observou-se que nestas configurações de ensaio as argamassas apresentaram o comportamento de expansão, sendo o valor mais evidente até os 7 dias, ficando relativamente estável e dentro da margem de erro, até os 42 dias. A amostra com teor de pirita de 10%, em massa, foi a que mostrou como resultado a maior expansão relativa, ficando, na média, próximo a 0,014%. Até 5% de adição, em massa, de pirita, não foi possível distinguir os traços quanto ao efeito do teor de sulfetos desde a amostra de referência.

Com uma concentração aquosa de H_2O_2 correspondente a 10%, em volume de O_2 , o teste se tornou mais efetivo para a identificação de teores de pirita na mistura, conforme pode ser observado na Figura 54, em praticamente todas as idades, mesmo em tempos posteriores e iguais a 133 dias.

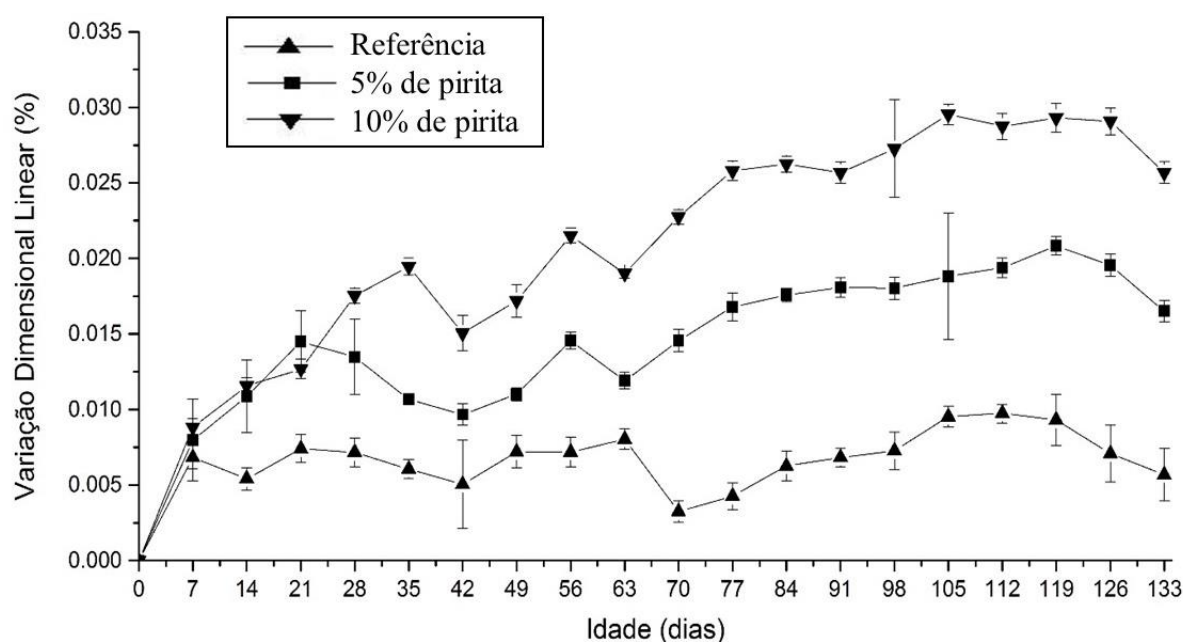


Figura 54: Variação linear de argamassas em ensaio acelerado imersas em peróxido de hidrogênio com concentração de 10% e tempo estendido.

Com base nos resultados obtidos neste último teste foi possível avaliar que as configurações de ensaio propostas permitiram identificar a variação linear das argamassas e diferenciar os valores de expansão para cada traço utilizado com diferentes teores de pirita. Na Figura 55, estão apresentadas as imagens das barras de argamassas submetidas ao teste de imersão por 133 dias na solução de peróxido de hidrogênio, com diferentes tonalidades superficiais.

Com as configurações propostas pode-se observar que o método de avaliação do coeficiente de variação linear de barras de argamassa em solução de peróxido de hidrogênio a 10%, em volume, e sem a troca periódica da solução durante o teste, mostrou sua adequabilidade de diferir teores de sulfato interno. No entanto, os testes com ciclos de molhagem e de secagem não podem ser descartados ou deveriam ser feitos em conjunto, já que as barras envelhecidas naturalmente apresentaram um coeficiente de variação linear negativo ou de retração no período inicial de até 14 dias de exposição.



Figura 55: Barras de argamassas após ensaio acelerado em peróxido de hidrogênio com concentração, em volume, de 10%.

4.3.1 Considerações sobre a Fase 2 - Avaliação do ataque interno por sulfatos em barras de argamassa

Barras de argamassas com diferentes teores de pirita foram submetidas ao envelhecimento natural durante 360 dias e seu comportamento analisado. Verificou-se que todas as argamassas apresentam um patamar inicial de retração e posteriormente uma tendência de retornarem ao comprimento original referente a primeira leitura. Há ainda o caso das argamassas com teores superior a 5%, em massa, de pirita que superaram o comprimento inicial e tem patamares de expansão relativa a esta idade.

Análises aos 40 dias de exposição permitiram verificar já nesta idade a presença de manchas de tonalidade marron na superfície das barras indicando um processo de oxidação da pirita e lixiviação do produto da oxidação para a região superficial. A análise morfológica, após esta idade, indicou que a oxidação do mineral afetou a microestrutura da interface entre a pasta de cimento e o agregado, levando à redução da aderência na região e à nucleação e crescimento de cristais de etringita. A formação destes cristais provocou a ocorrência de microfissuração na matriz cimentícia.

A partir dos 90 dias houve a predominância de cristais de gipsita na microestrutura da pasta e a formação de sulfato e de óxidos de ferro com geometrias bem definidas. Este comportamento deveu-se à oxidação parcial e total da pirita com consequente acidificação da região, o que provocou mudanças de pH na argamassa. Macroscopicamente, além das manchas superficiais na argamassa oriundas das reações de oxidação é possível verificar a ocorrência de

fissuras nas regiões próximas ao sulfeto, caracterizando-se assim o período de dormência do ataque. Já aos 360 dias, o processo de fissuração das barras de argamassa e lixiviação dos produtos de oxidação da pirita são evidentes em todas as barras independente do teor de pirita adicionado. Nas argamassas com teores acima de 5% verificou-se também o intumescimento da pasta cimentícia e a presença de eflorescências nas regiões de fissuração.

Além do envelhecimento natural de barras de argamassa procedeu-se também a avaliação da argamassa com diferentes teores de pirita de forma acelerada, buscando-se uma configuração que atendesse a condições de envelhecimento das barras por ação do ataque interno devido a presença do sulfeto mineral. Para isto procedeu-se inicialmente o procedimento proposto para o ataque externo conforme a NBR 13583 (ABNT, 2014). O procedimento, ainda que em presença de solução de sulfato, permitiu verificar que a presença de temperatura de 40 °C e imersão em uma solução foi eficaz em ativar as reações de oxidação da pirita. Assim nas etapas posteriores substituiu-se a solução de sulfato por solução de peróxido de hidrogênio garantindo-se assim as condições necessárias para a oxidação da pirita, oxigênio e água, além da temperatura superior a ambiente que tende a catalisar a oxidação do mineral.

A imersão das barras de argamassa em solução de 5% de peróxido de hidrogênio com posterior ciclos de molhagem e secagem evidenciou no material somente retração enquanto a imersão durante todo o período de análise em solução com igual concentração provocou nas barras expansões. Nesta concentração e com imersão durante todo o período não foi possível diferenciar os teores de pirita presentes na composição das argamassas sendo adotado em etapa posterior concentração de 10% de peróxido de hidrogênio. Com a elevação da concentração de peróxido obteve-se expansões das barras e a diferenciação entre os diferentes teores de pirita na composição, verificados por expansões superiores em função do maior teor de sulfeto nas composições.

A partir da configuração de ensaio proposta, imersão durante todo o período de análise em solução de 10% de peróxido de hidrogênio à 40 °C, sugere-se em estudos futuros ampliar a amostragem das barras de argamassa, analisar diferentes teores de solução de peróxido de hidrogênio bem como diferentes temperaturas, buscando-se refinar a metodologia de ensaio. Sugere-se ainda a combinação entre os ciclos de molhagem e secagem e a imersão durante o período de análise, uma vez que os resultados de envelhecimento natural indicaram a existência tanto de patamares de retração quanto de expansão posterior das barras de argamassa. Há por fim, a necessidade de definir limites de aceitação para as variações lineares observadas em função do teor de sulfeto nas argamassas.

4.4 Fase 3 - Envelhecimento natural de corpos de prova de concreto

Os concretos submetidos ao envelhecimento natural foram caracterizados quanto à resistência à compressão axial (NBR 5739: 2007) e à tração por compressão diametral (NBR 7222: 2011), e aos testes de absorção por imersão (NBR 9778: 2005) e por sucção capilar (NBR 9779: 1995), permeabilidade (NBR 10786: 1989) e módulo de elasticidade estático (NBR 8522: 2003) e dinâmico (BS 1881, 1986; ASTM C 597, 2009). Os resultados referem-se à caracterização física dos concretos nas idades de 28, 120, 240 e 360 dias.

Na Figura 56, estão apresentados os resultados de resistência média à compressão axial dos corpos de prova de concreto avaliados durante 360 dias de envelhecimento natural.

Verificou-se que todos os traços apresentaram ganhos de resistências médias até os 240 dias comparativamente aos resultados de 28 dias, fato atribuído ao processo de cura do concreto, que acontece mais intensamente até, aproximadamente, 90 dias, havendo a partir deste momento uma tendência de estabilização. No entanto, a forma que este ganho ocorreu foi diferenciada em função da presença de pirita.

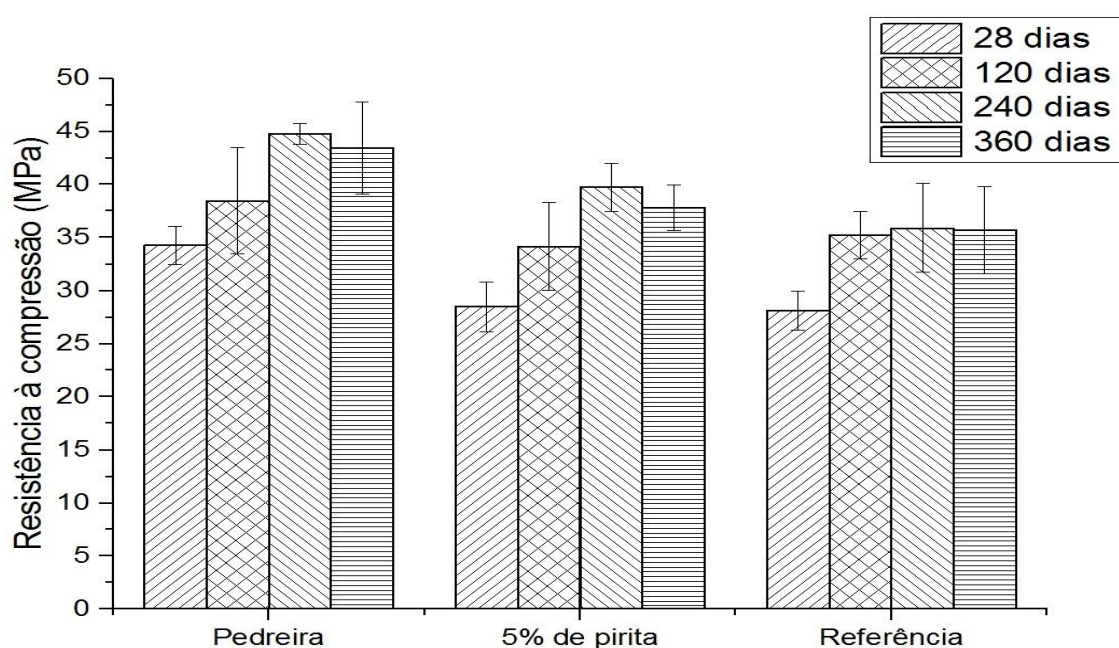


Figura 56: Resistência média à compressão dos concretos aos 28, 120, 240 e 360 dias de envelhecimento natural.

Para o agregado de referência, já aos 120 dias, houve diferença nos valores obtidos e então uma tendência de estabilização neste parâmetro entre 120 e 360 dias. Para os agregados com 5%, em massa, de pirita e do agregado Pedreira essa evolução só foi diferenciada estatisticamente aos 240 dias. Na Tabela 22, está apresentado o tratamento estatístico para a

análise de diferenças significativas entre as médias para as diferentes idades dos corpos de prova de concreto. As variáveis com a mesma letra não diferiram estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

Tabela 22: Teste de Tukey para a influência das diferentes idades na resistência à compressão dos corpos de prova de concreto.

	Idade (dias)			
	28	120	240	360
Pedreira	B	AB	A	A
5% de pirita	B	AB	A	A
Referência	A	A	A	A

O Teste de Tukey indicou não existir diferenças significativas entre as idades de ensaio para o agregado de referência enquanto que para os agregados contendo sulfetos esta diferença foi significativa. Outro ponto relevante foi a diferença na evolução da resistência à compressão dos corpos de prova contendo pirita, ou seja, nestes materiais observou-se um retardo no ganho da resistência final, o qual pode ter sido consequente do ataque por sulfato.

Resultados similares foram encontrados por Oliveira (2013) em concretos compactado a rolo. Apesar das resistências finais terem sido satisfatórias e compatíveis para a aplicação determinada, a autora verificou que o ganho de resistência à compressão foi influenciado pela presença do agregado contaminado. Supõe-se, assim, que o sulfato disponibilizado pelas reações iniciais de oxidação da pirita alterou a cinética de hidratação do cimento. Com isto, pode-se inferir que as reações entre os íons sulfatos e a pasta de cimento iniciaram-se já nos primeiros dias de hidratação do concreto.

Na Tabela 23, estão apresentados os resultados de porosidade dos concretos de referência e com teores de pirita, obtidos em porosímetro por intrusão de mercúrio.

Tabela 23: Porosidade dos concretos com diferentes teores de pirita, em massa, aos 28, 120, 240 e 360 dias, em porosímetro por intrusão de mercúrio.

	Porosidade (%)			
	28	120	240	360
Pedreira	19,8	21,7	19,0	20,1
5% de pirita	18,5	15,5	14,8	14,6
Referência	16,9	12,2	14,7	14,9

Nos concretos com o agregado Pedreira foi observada uma porosidade média aproximadamente de 20%, sem alteração significativa durante os 360 dias de ensaio. Nas amostras com 5%, em massa, de pirita, o valor resultante diminuiu já aos 120 dias, em torno de 4%, mantendo-se praticamente constante ao longo do tempo.

Esta queda pode ser resultante da formação de sais de sulfato no interior dos poros, como a gipsita, conforme foi verificado nas micrografias por FEG SEM, mostradas na Figura 57. O agregado de referência apresentou, na média, redução na porosidade de 2% até os 360 dias.

O ganho de resistência média apresentado pelos concretos com 5%, em massa, de pirita pode ser atribuído, além das reações de hidratação, à formação de compostos como etringita e gipsita no interior dos poros, oriundos das reações químicas entre os íons sulfatos, disponibilizados pela oxidação dos sulfetos, e os compostos do cimento. Esta mudança microestrutural foi citada por Weritz *et al.* (2009), complementarmente com a informação de que tais modificações na matriz cimentícia puderam ser acompanhadas por perda nas propriedades mecânicas do concreto, fato este não observado nesta pesquisa.

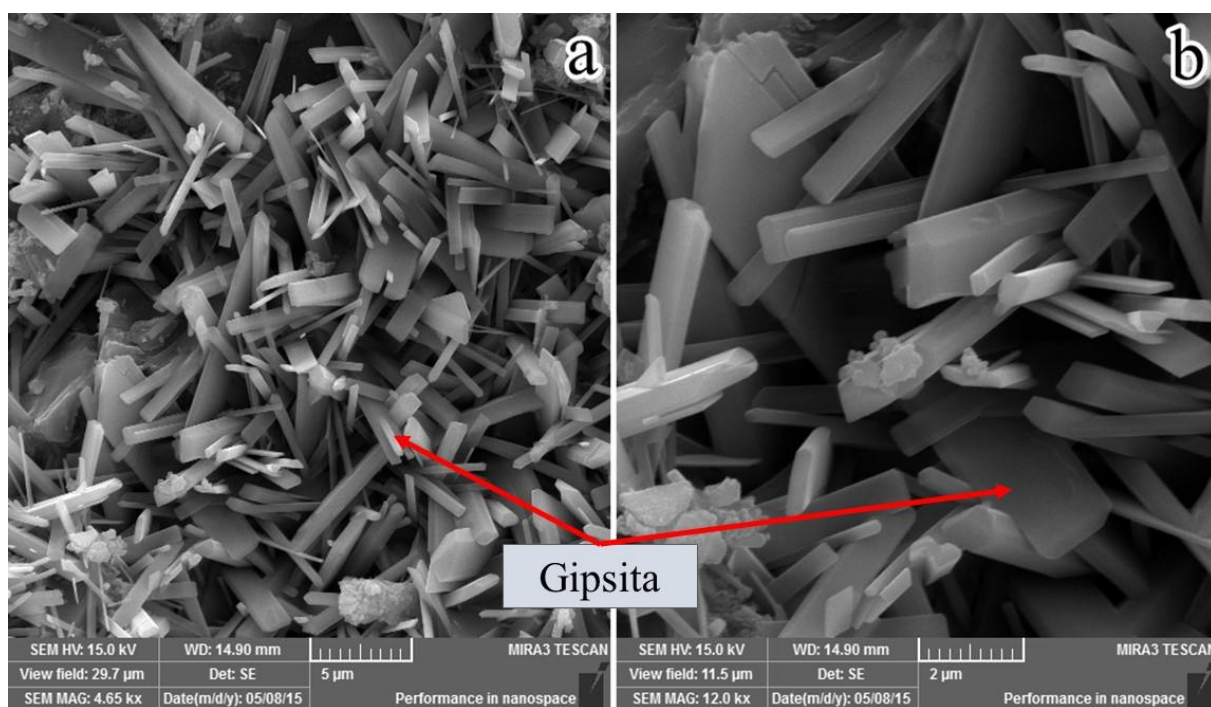


Figura 57: Micrografia de poro do concreto com adição de 5% de pirita aos 240 dias.

Isto pode estar relacionado ao tempo de análise: em tempos menores, os cristais preenchem os poros da estrutura, trazendo benefícios mecânicos conjugados; já, depois do preenchimento destes, são geradas tensões internas superiores às suportadas pelo concreto,

devido ao aumento do volume dos novos produtos formados no seu bulk, causando microfissuras que podem se estender por todo o material; e, com isto, todo o ciclo se repete, novos cristais, mais microtrincas e a fragilização mecânica da estrutura (BRUNETAUD *et al.*, 2012).

Sobral (1990) comentou que sendo o ataque por sulfatos dividido em etapas, no período de dormência a formação destes cristais expansivos pode não ser acompanhada por expansões e que seriam responsáveis pela redução na capacidade portante da matriz. O autor ressaltou que em função da porosidade dos materiais cimentícios, os cristais formados podem precipitar no interior dos poros existentes e o ganho de resistência nesta fase pode ser atribuído à colmatação resultante.

De fato, para o concreto com teor de 5%, em massa, de pirita, o aumento de resistência média à compressão foi acompanhado por redução na porosidade. Estando ainda o concreto no período de dormência a fissuração ainda não foi verificada e a redução de porosidade deve-se possivelmente ao efeito de colmatação dos poros do concreto, oriundo dos produtos formados na microestrutura do concreto.

Depois do período de dormência e o início da propagação das microfissuras decorrentes das tensões internas geradas pela presença de produtos das reações internas por sulfatos poderá haver alteração destas propriedades medidas, conforme foi comentado anteriormente.

Segundo Casanova *et al.*, 1996, além das reações dos íons sulfato com produtos cimentícios há, também, como resultado da oxidação do mineral a formação de óxidos de ferro que são expansivos, que precipitam na superfície do mineral e tendem a ser lixiviados para a superfície do concreto, em solução aquosa do hidróxido correspondente.

Os efeitos da oxidação do sulfeto mineral (FeS_2) foram visualizados macroscopicamente, já aos 120 dias, conforme pode ser visto na Figura 58 (a) e o efeito é mais pronunciado aos 360 dias Figura 58 (b). No entanto, no referido período não foram constatados outros efeitos visíveis a olho nu desta manifestação patológica como a fissuração e a presença de eflorescências na superfície do concreto.

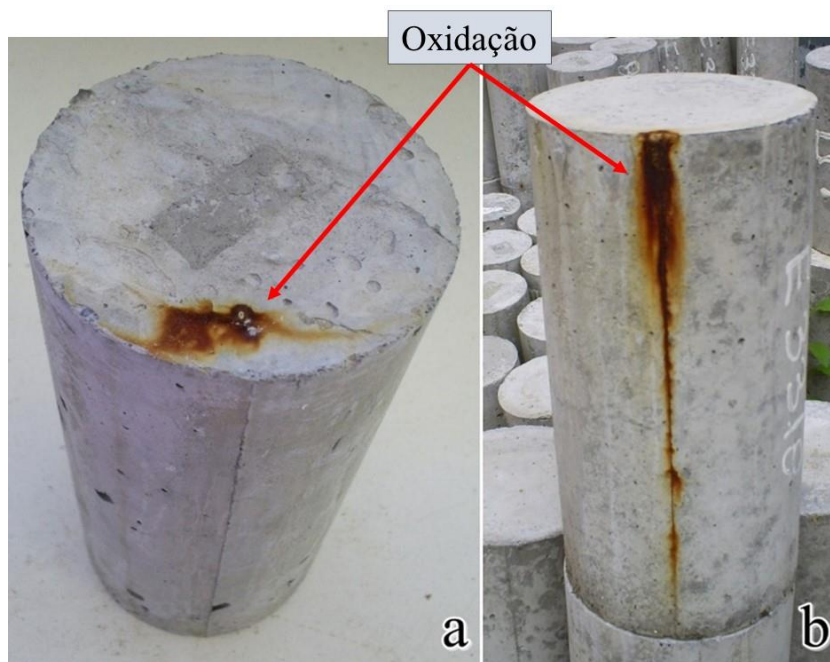


Figura 58: Produtos da oxidação da pirita em superfície de corpos de prova de concreto: (a) aos 120 dias e; (b) aos 360 dias.

Conforme citado por Hasparyk *et al.* (2003) e Lima (2009), no caso do ataque interno por sulfatos um dos principais efeitos identificados da evolução deste tipo de manifestação patológica são as manchas superficiais de tonalidades marrom, oriundas da oxidação do mineral e da formação dos óxidos e hidróxidos de ferro. Hagerman (1960) relatou o aparecimento de manchas de ferrugem, somente, após 8 meses de exposição natural de postes de concreto contendo sulfetos em sua composição, com degradação avançada e provável surgimento de taumasita ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{CaSiO}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$).

Além da resistência à compressão axial o ataque por sulfatos tendeu a afetar outras propriedades do concreto. Na Figura 59, estão expostos os resultados de resistência média à tração por compressão diametral dos corpos de prova testados até a idade de 360 dias.

A resistência média à tração por compressão diametral dos concretos apresentou comportamento diferenciado entre os três traços monitorados. Enquanto para o concreto de referência houve incremento na resistência à tração até os 240 dias, o concreto com adição de 5%, em massa, de pirita manteve sua resistência sem diferenças significativas entre 28 e 360 dias.

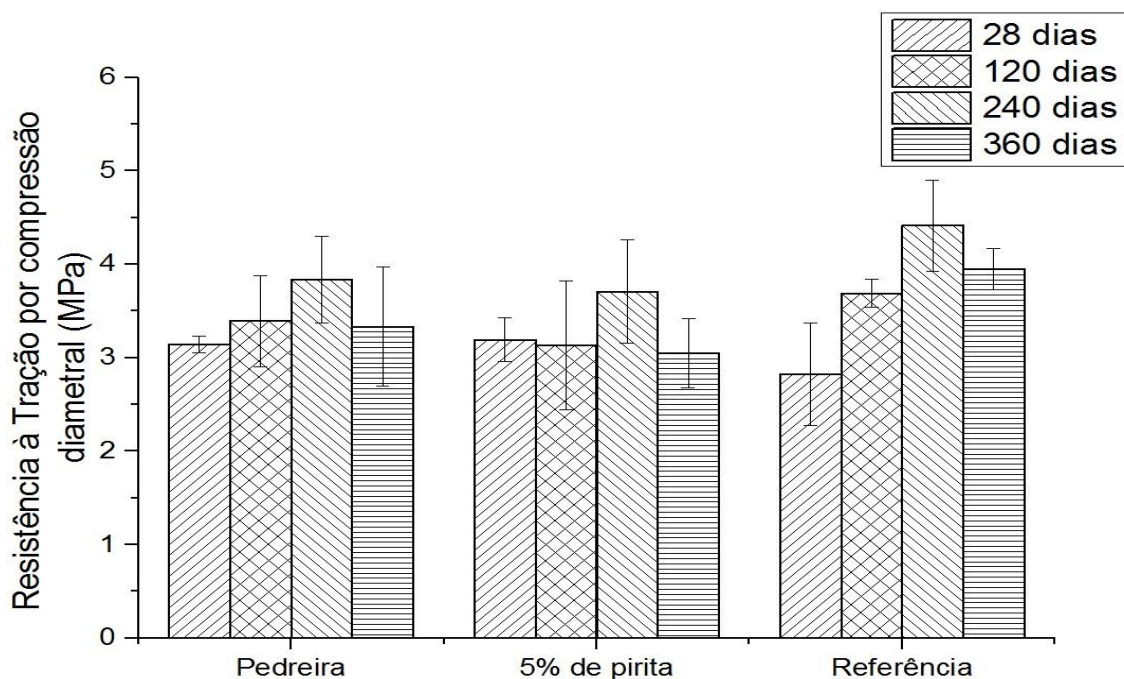


Figura 59: Resistência média à tração por compressão diametral dos corpos de prova de concretos aos 28, 120, 240 e 360 dias.

No concreto com agregado Pedreira houve incremento na resistência à tração somente quando comparado às idades de 28 e 240 dias, sendo esta evolução menos intensa quando comparado com o concreto de referência. Aos 360 dias a resistência média do concreto com agregado Pedreira foi novamente similar ao concreto de 28 dias.

Na Tabela 24, estão apresentados os resultados de análise de variância da resistência à tração por compressão diametral dos corpos de prova de concreto nas diferentes idades.

Tabela 24: Teste de Tukey para a influência das diferentes idades na resistência à compressão dos corpos de prova de concreto.

	Idade (dias)			
	28	120	240	360
Pedreira	A	A	A	A
5% de pirita	A	A	A	A
Referência	B	AB	A	A

Verificou-se que somente o concreto de referência apresentou diferenças significativas entre as idades monitoradas. Para os demais concretos, contendo sulfetos em sua composição, a resistência à tração por compressão diametral não se alterou ao longo de 360 dias de monitoramento, indicando a influência do sulfeto nesta propriedade. Pode-se inferir que a

propriedade resistência à tração por compressão diametral foi mais suscetível à presença da pirita do que o desenvolvimento da propriedade resistência à compressão média nos corpos de prova para as diferentes idades. Tal fato pode estar atribuído, como descrito na literatura (HASPARYK *et al.*, 2003; ARAUJO, 2008; BOSCH, 2009; MOURA, 2012; CHINCHÓN-PAYÁ *et al.*, 2012), às alterações de composição e, por sua vez, de resistência, decorrente das reações químicas que ocorrem na zona de transição entre o agregado e a matriz cimentícia, já que a mesma, possui maiores teores de portlandita, que reage com o íon sulfato presente para a formação da gipsita como produto.

Na Figura 60, estão apresentadas imagens das micrografias por FEG SEM da superfície de ruptura do concreto aos 240 dias com adição de 5%, em massa, de pirita.

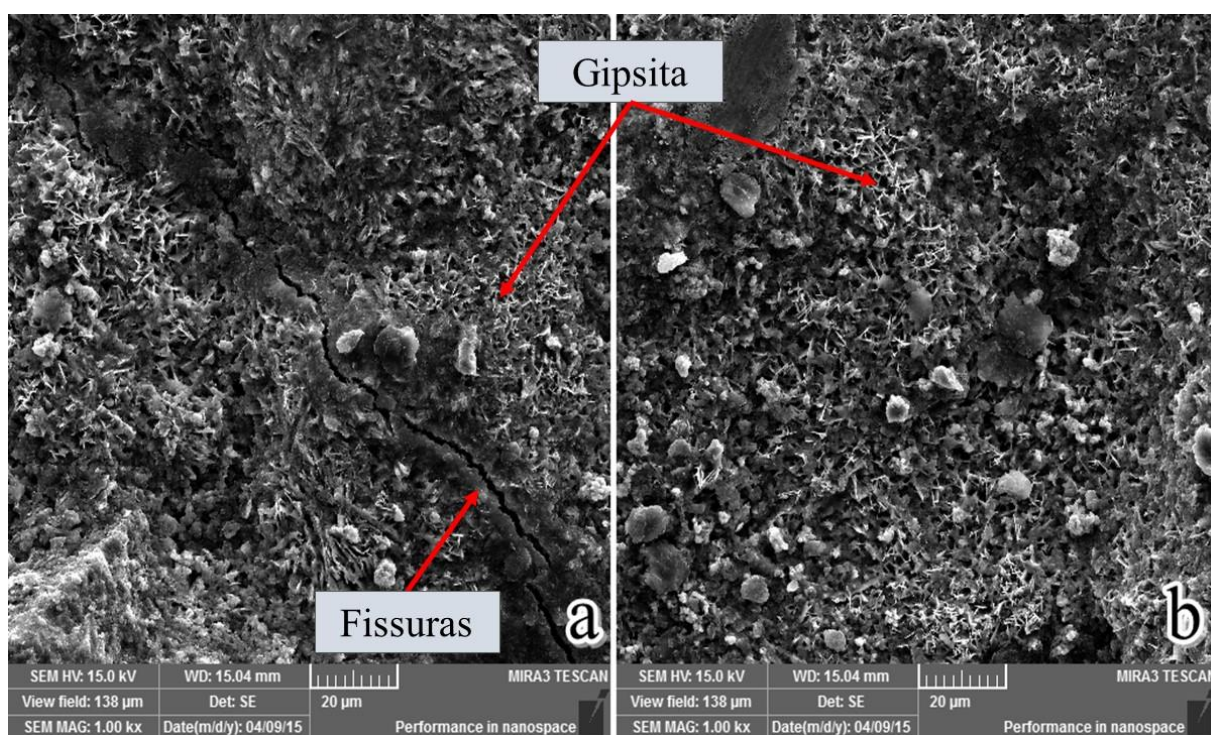


Figura 60: Micrografias por FEG SEM de concretos com adição de 5%, em massa, de pirita aos 240 dias.

Observou-se nestas micrografias a dispersão de cristais de gipsita por toda a região superficial, conforme certificação obtida pela análise semiquantitativa da região, efetuada em conjunto, por EDS. Também, foram identificadas microfissuras na pasta hidratada. Os cristais de gipsita podem ser visualizados, em detalhes, na Figura 61 (a) a (d) com o espectro por EDS. Como fato interessante, tem-se que as imagens micrográficas mostraram cristalização da gipsita na forma de rosetas ou rosáceas (pelas similaridades das pétalas de rosas) e que tem estrutura similar ao da gema “Rosa do deserto” encontrada na natureza e mostrada na Figura 62.

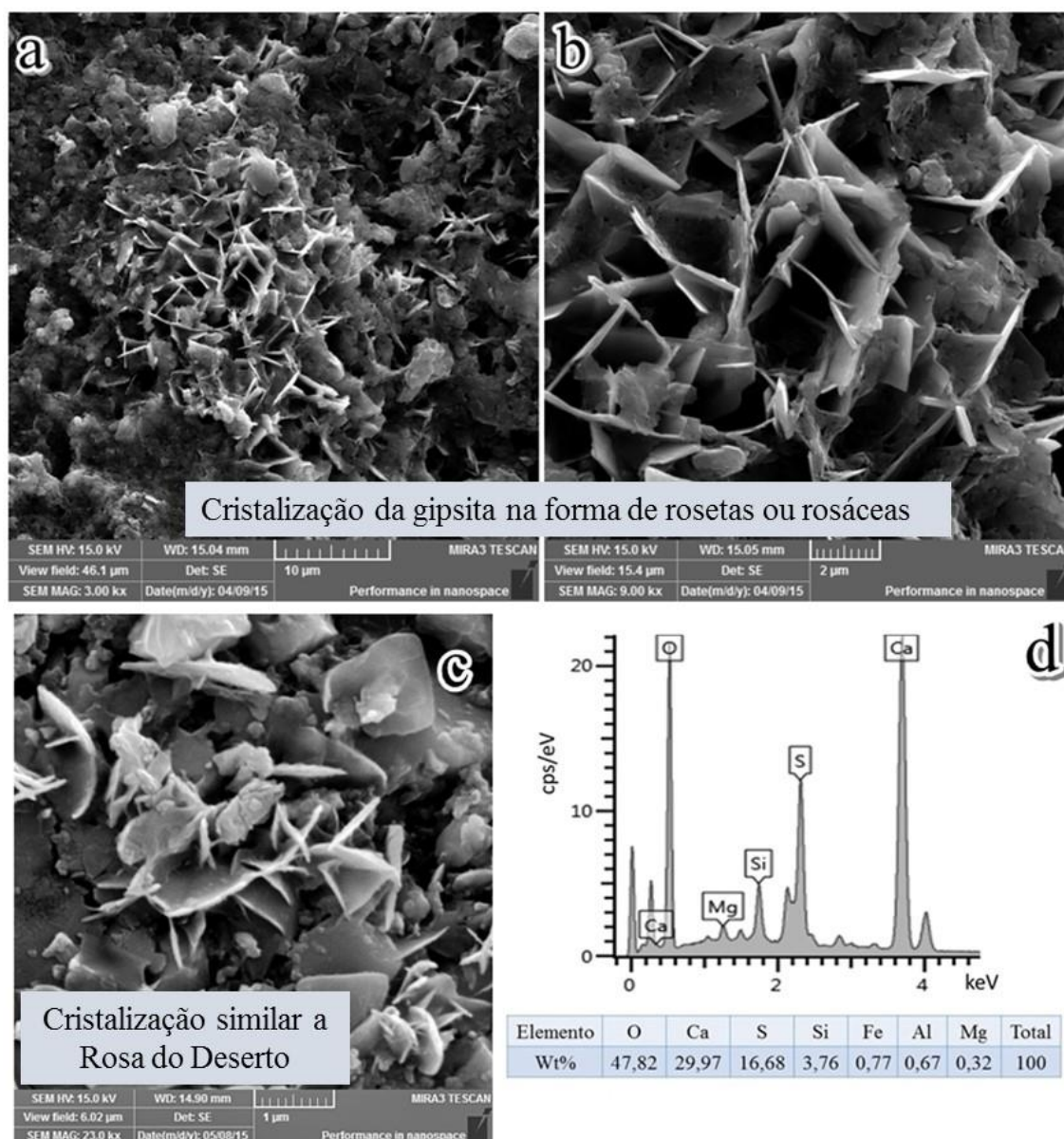


Figura 61: Micrografias em FEG SEM de concretos com adição de 5%, em massa, de pirita aos 240 dias, indicando (a) e (b) presença de cristais em forma de rosetas, (c) cristais em forma de rosáceas e; (d) Espectro de EDS dos cristais.

Este mineral é um evaporito formado basicamente por gipsita e sulfato de cálcio e se forma na natureza pela deposição em ambientes áridos devido à evaporação de águas, que durante sua cristalização, incorpora grãos de areia, favorecendo seu aspecto semelhante ao de pétalas. Fazendo-se uma analogia com os cristais encontrados no concreto é possível que os ciclos de molhagem e secagem aos quais os corpos de prova de concreto estiveram sujeitos (exposição natural) possam ter gerado um gradiente similar de umidade e de temperatura entre as partes mais internas e externas, promovendo os pontos de nucleação no interior do mesmo e a formação destes aglomerados, aqui denominados de “Rosas do concreto”.

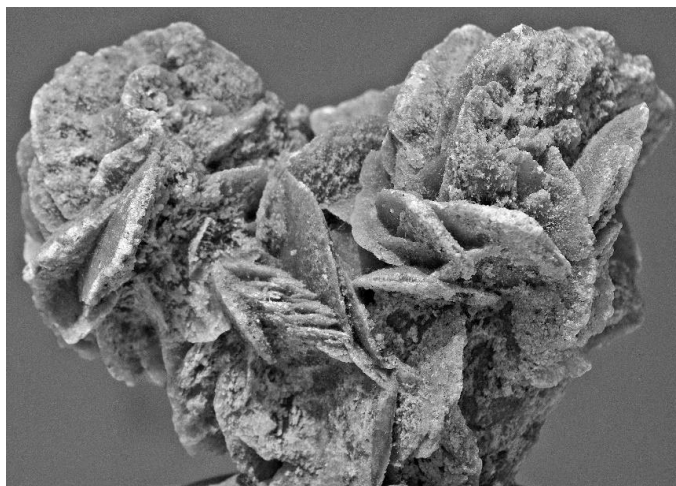


Figura 62: Rosa do deserto – mineral de gipsita.

Fonte: O Autor

Na Figura 63 são apresentadas imagens que descrevem a provável sequência em que as rosas se formam.

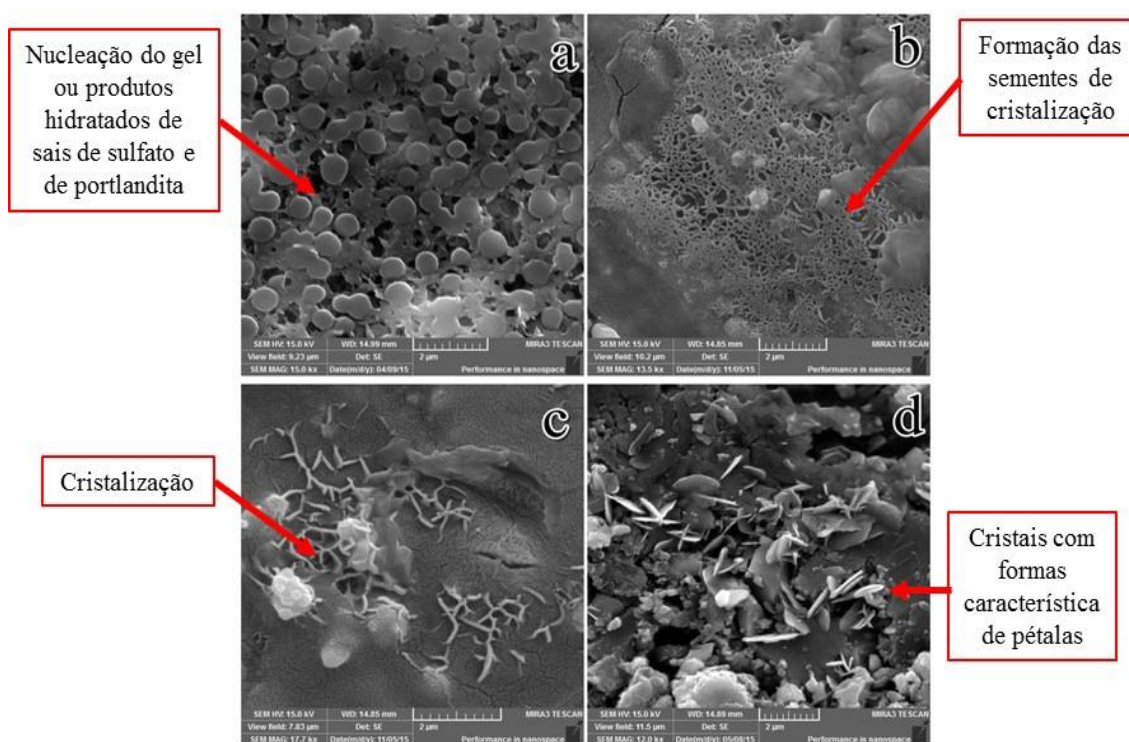


Figura 63: Formação de gipsita (“rosas do concreto”) em concreto contendo 5% de adição de pirita.

Inicialmente, aos 240 dias, verifica-se uma provável nucleação do gel ou produtos hidratados de sais de sulfato e de portlandita, (Figura 63a), o início do processo de cristalização, formação das sementes de cristalização (Figura 63b) e os detalhes dos cristais propriamente citados, na Figura 63c. Já, a partir das idades de 240 dias (Figura 63d), foi possível identificar os traços característicos das “rosas do concreto” que foram discutidas na Figura 61.

Na Figura 64, são mostradas micrografias obtidas aos 360 dias, onde verificou-se que a presença de cristais de gipsita ainda é predominante. Este fato é consequente da evolução contínua de produtos da oxidação do sulfeto no “bulk” do concreto, como os íons sulfato que ficam liberados na zona de transição entre o agregado e a pasta, e os óxidos e hidróxidos de ferro que normalmente são lixiviados para a sua superfície (Figura 58). Com isto, tem-se observadas as reações de formação dos sais de sulfato, principalmente, a gipsita. Estes cristais tendem a fragilizar a região, afetando diretamente as propriedades mecânicas do concreto, sendo, possivelmente, a resistência à tração uma das propriedades mais suscetíveis a estas alterações, uma vez que a integridade da zona de transição fica afetada pela falta aderência entre a pasta e agregado (MEHTA e MONTEIRO, 2008; DUCHESNE e FOURNIER, 2013).

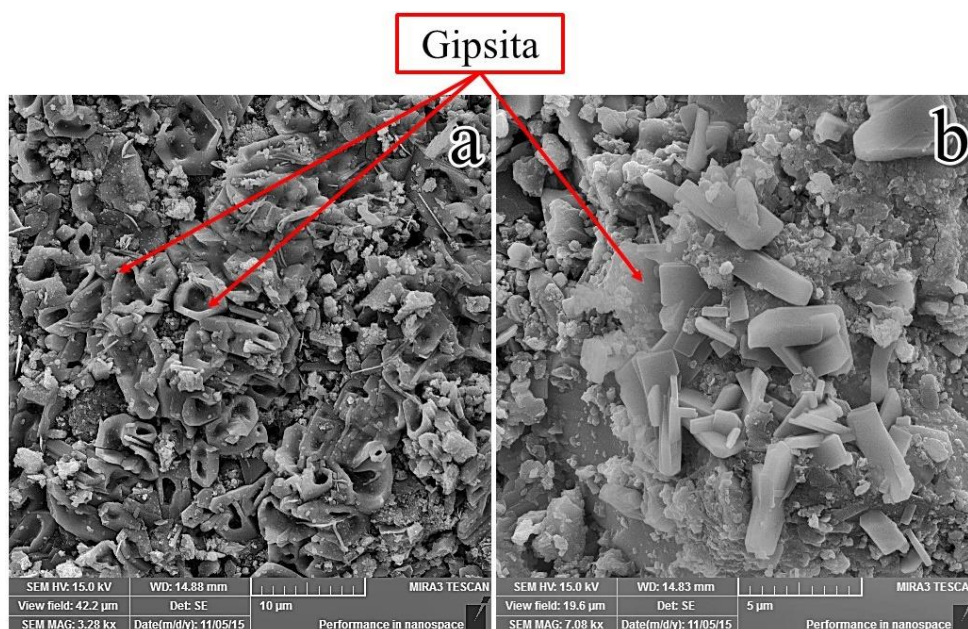


Figura 64: Micrografias apresentadas por FEG SEM do concreto contendo 5%, em massa, de pirita, aos 360 dias.

Além da formação de gipsita é possível também que as reações entre os íons sulfato e a pasta hidratada ocasionem a formação de cristais de etringita ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$), conforme relatado por Mehta e Monteiro (2008) e verificados nas microscopias das barras de argamassa envelhecidas naturalmente, relatadas no item 4.3.1. No entanto, nos concretos envelhecidos naturalmente estes compostos não foram identificados por FEG SEM, talvez, em função da sua baixa concentração no período de testes. No entanto, os resultados de caracterização por espectroscopia Raman indicaram além da presença de gipsita a etringita. Na Figura 65a, estão apresentados diferentes espectros Raman dos concretos com 5%, em massa, de pirita, enquanto que, Figura 65b, estão apresentados os resultados expressos pelos espectros Raman para o concreto com agregado Pedreira.

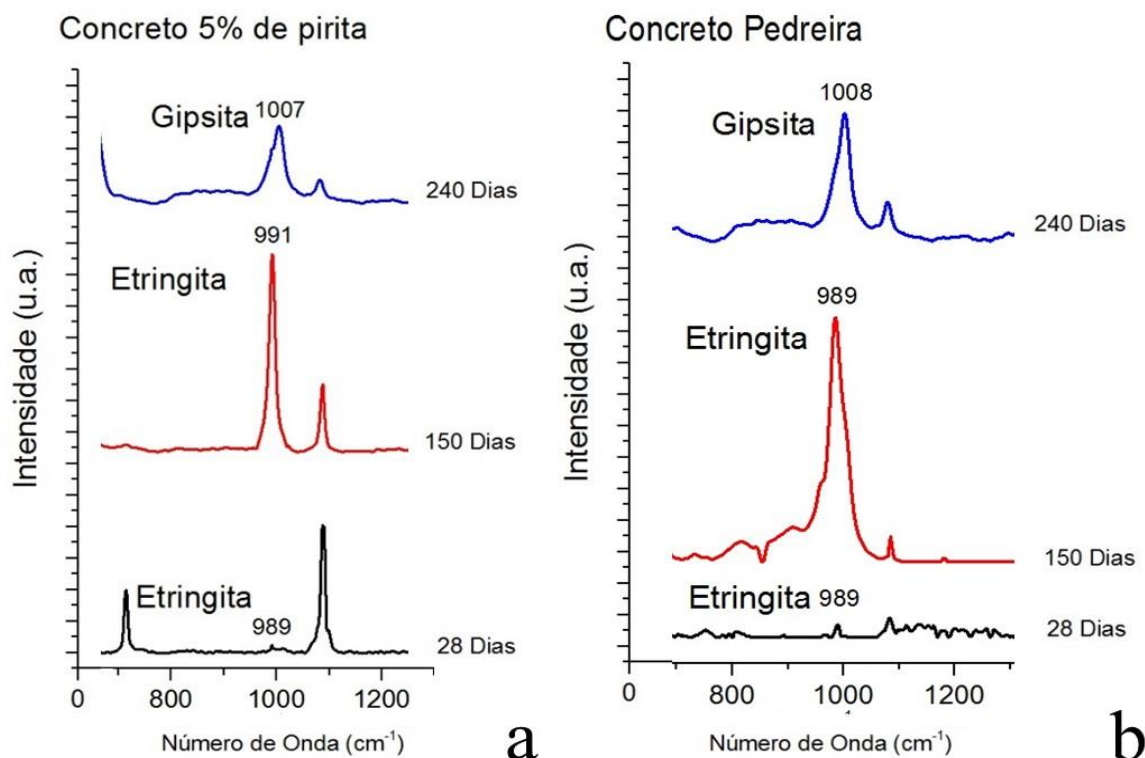


Figura 65: Espectros Raman dos concretos aos 28, 120 e 240 dias: (a) com 5%, em massa, de pirita e; (b) com agregado Pedreira.

Pela técnica, foi possível verificar as predominâncias da etringita até os 150 dias de envelhecimento natural dos corpos de prova de concreto enquanto a gipsita é predominante aos 240 dias. Os resultados estão alinhados com o comportamento verificado nas barras de argamassa onde aos 42 dias havia predominância de etringita e progressivamente até 90 dias a gipsita foi o mineral evidente.

A formação de gipsita é favorecida em pH menor do que 10,5, sendo que, acima deste valor tem-se a etringita como produto mais provável (CASANOVA *et al.*, 1996; AYORA *et al.*, 1998). No concreto com agregado Pedreira, além da gipsita, aos 240 dias, verificou-se também a presença de etringita.

Tal comportamento pode ter sido influenciado por alguma alteração do pH local, o qual não pode ser constatado em virtude da técnica de análise, uma vez que o corte do corpo de prova gera pó da pasta que se espalha por toda a sua superfície cortada e no interior dos poros, sendo, então influenciado pela aspersão do indicador fenolftaleína sobre esta. Também, o tempo de reação pode não ter sido suficiente para causar a formação de sais e o abaixamento do pH a valores inferiores ao do ponto de viragem (8,3), conforme pode ser visto na Figura 66, cujo teste foi efetuado depois de 240 dias de envelhecimento.

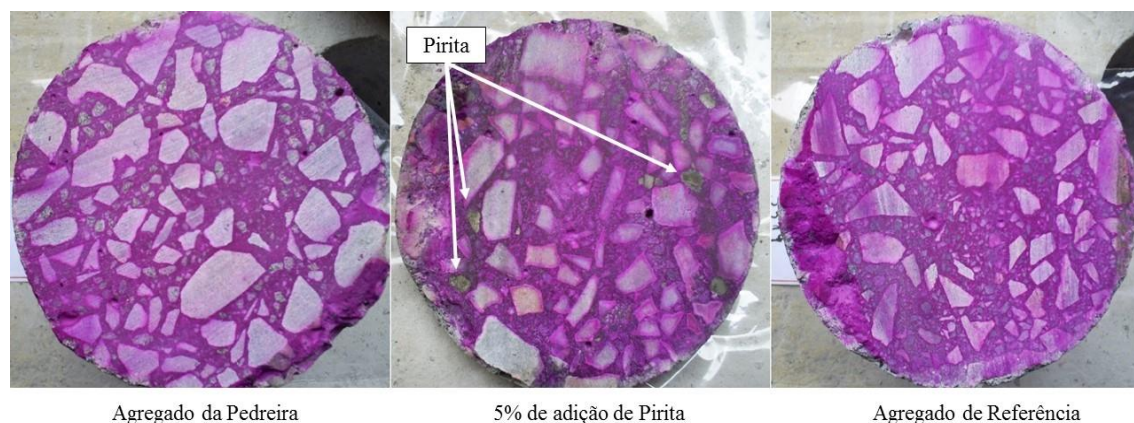


Figura 66: Corpos de prova de concreto após secção e aspersão de indicador de pH – fenolftaleína, aos 240 dias de envelhecimento.

Para o concreto com o agregado Pedreira, apesar da maioria dos espectros Raman indicar a presença de gipsita, aproximadamente, 20% dos mesmos indicaram a presença de cristais de etringita, conforme pode ser verificado na Figura 67 fato este que pode ter sido causado por uma maior disponibilidade local dos aluminatos da pasta e, também, em consequência do abaixamento do pH na região de interface com o agregado.

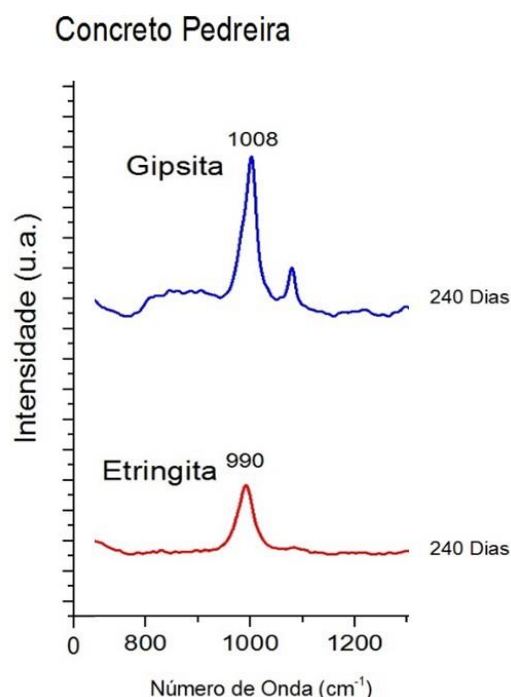


Figura 67: Espectros Raman dos concretos com agregado Pedreira aos 240 dias.

A presença dos cristais de gipsita e de etringita formados na matriz hidratada podem influenciar nas propriedades mecânicas do concreto, principalmente no módulo de elasticidade, uma vez que está associada às características intrínsecas do material como os parâmetros relativos ao agregado e à pasta, mas, também, da zona de transição pasta/agregado.

Na Figura 68, estão apresentados os módulos estáticos de elasticidade dos corpos de prova avaliados durante 360 dias, seguindo os procedimentos propostos pela NBR 8522: 2008.

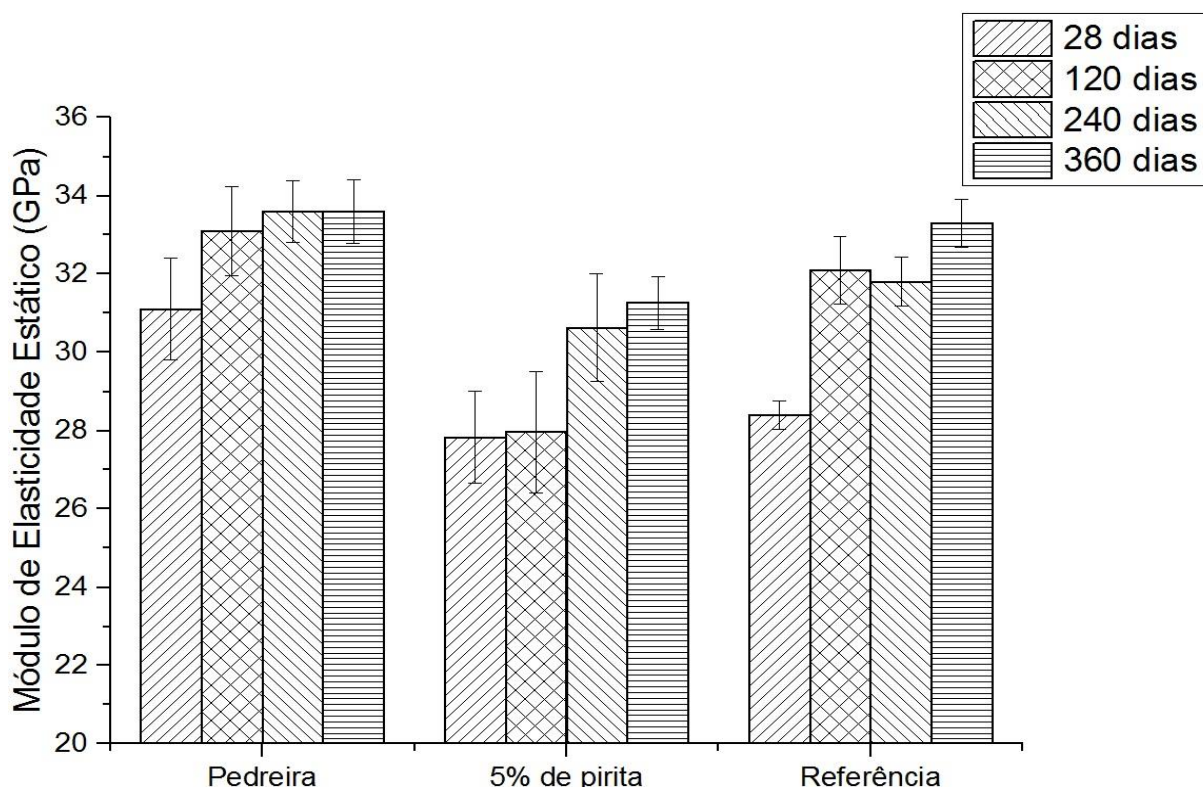


Figura 68: Módulo de elasticidade estático dos concretos aos 28, 120, 240 e 360 dias.

A presença de agregados miúdos contaminados por pirita pareceu influenciar na evolução do módulo de elasticidade estático dos concretos nas diferentes idades. Verificou-se que o concreto de referência teve um incremento nos valores para esta propriedade já entre 28 e 120 dias. Para os concretos com sulfeto as diferenças significativas só existiram entre as idades entre 28 e 240 dias, havendo uma elevação nos valores para esta propriedade e estabilização até 360 dias.

Na Tabela 25, estão apresentados os resultados da análise de variância do módulo de elasticidade estático dos corpos de prova nas diferentes idades.

Tabela 25: Teste de Tukey para a influência das diferentes idades no módulo de elasticidade estático dos corpos de prova de concreto.

	Idade (dias)			
	28	120	240	360
Pedreira	B	AB	A	A
5% de pirita	B	B	AB	A
Referência	B	A	A	A

Pode-se verificar que as diferenças entre as idades existiram tanto no concreto de referência quanto no concreto com adição de 5%, em massa, de pirita. Para o concreto com agregado Pedreira não foram verificadas diferenças significativas entre as idades de análise, indicando que outro fator diferente do teor de pirita influenciou na evolução desta propriedade, provavelmente associada à composição deste agregado.

Os concretos também foram caracterizados quanto ao seu módulo de elasticidade dinâmico. Neste ensaio, o valor de módulo foi obtido pela propagação de onda ultrassônica no interior do concreto. Os resultados de módulo de elasticidade dinâmico estão apresentados na Figura 69.

Na Figura 70, estão apresentadas as curvas de propagação de ondas de ultrassom nos corpos de prova cilíndricos de concreto contendo de 0 a 5%, em massa, de pirita, até a idade de 360 dias.

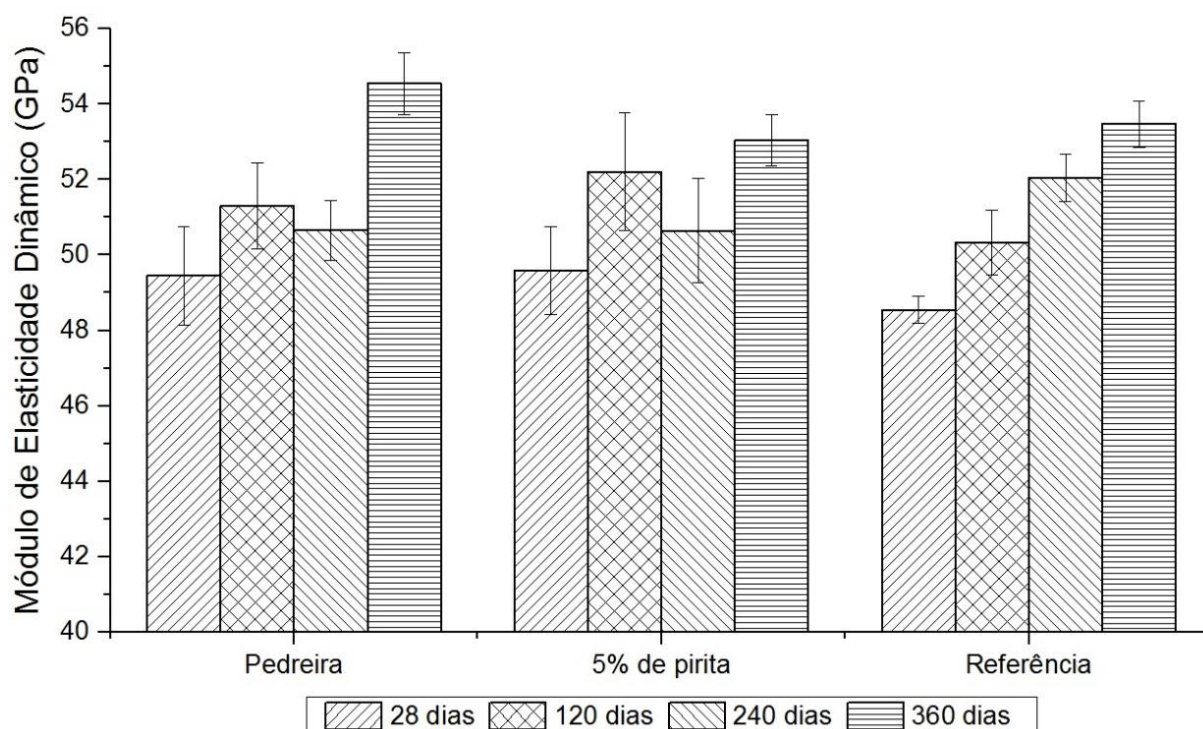


Figura 69: Módulo de elasticidade dinâmico dos concretos aos 28, 120, 240 e 360 dias.

Os traços com o agregado Pedreira e com a adição de 5%, em massa, de pirita mantiveram seus módulos dinâmicos inalterados durante os 240 dias, sendo possível verificar algumas diferenças somente aos 360 dias para o concreto com agregado Pedreira. Já, no concreto de referência, houve um incremento nos valores entre todas as diferentes idades.

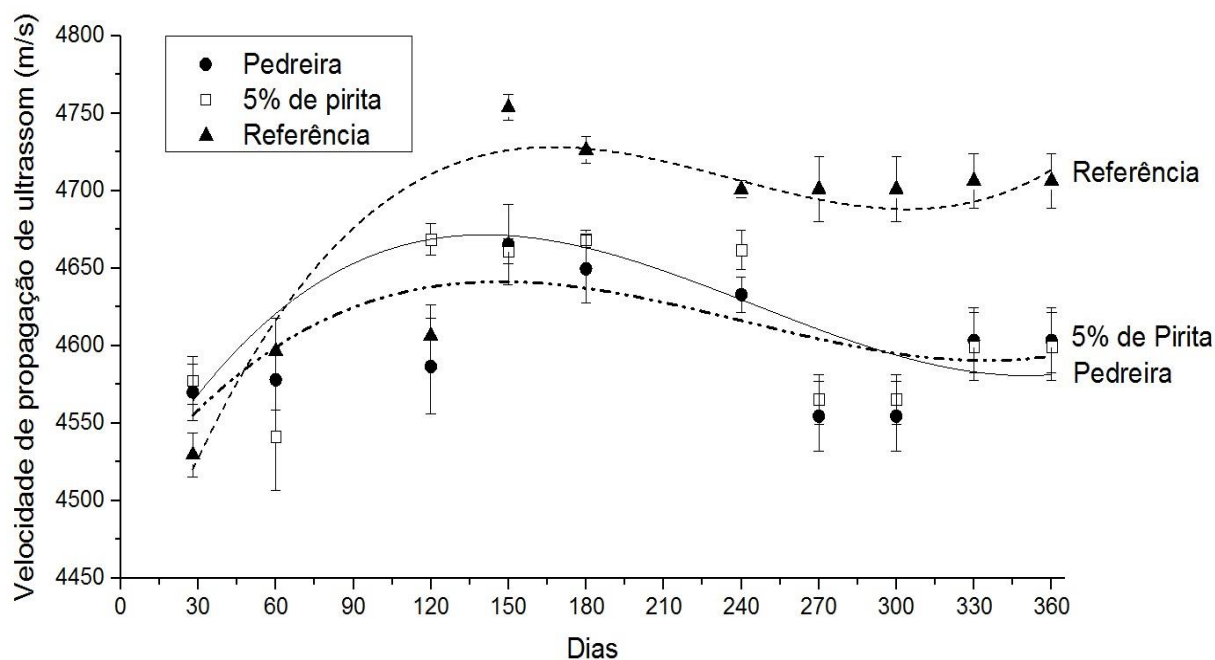


Figura 70: Velocidade de propagação de ultrassom em corpos de prova cilíndricos de concretos durante 360 dias.

O módulo de elasticidade do concreto de referência, estático ou dinâmico, apresentou um comportamento similar ao verificado para a resistência à compressão com um incremento de resistência até 120 dias e posterior estabilização dos resultados. O comportamento verificado convergiu com o apontado por Diógenes *et al.* (2011) que afirmou que o módulo dinâmico, para concretos convencionais, aumentava com o aumento da resistência. Uma vez que as reações de hidratação praticamente se estabilizam após 90 dias, este resultado é esperado para um concreto isento de contaminantes e em condições normais de exposição, uma vez que a microestrutura do concreto se desenvolve até esta idade, densificando o material.

Por outro lado, os concretos contendo sulfeto apresentaram comportamentos anômalos nos ensaios de módulo estático e dinâmico. Enquanto nos ensaios de módulo dinâmico os concretos não apresentaram variações significativas independentemente da idade de análise, nos ensaios do módulo estático houve um incremento nos valores entre 28 e 240 dias, de 10%.

Este fato pode ter sido atribuído às reações de hidratação do cimento, as quais ocorrem normalmente no intervalo de tempo de até 90 dias e a um aumento da colmatação dos poros, ocasionado pela formação de cristais de gipsita e de etringita no seu interior e, com isto, no aumento resultante da sua massa específica e índice de vazios.

Os valores das massas específicas dos concretos endurecidos, mostrados na Tabela 26, obtidos conforme NBR 9778 (ABNT, 2005), foram determinados nas idades de 28, 120, 240 e

de 360 dias. O valor correspondente de $2,63 \pm 0,01 \text{ kg/dm}^3$, praticamente não alterou-se estatisticamente ao longo do tempo para a amostra de referência.

Para os concretos com sulfeto mineral em sua composição, os valores oscilaram ao longo das idades de análise. Ou seja, tais alterações de valores podem estar relacionadas com os produtos de reação do ataque por sulfato, porém, estas não puderam ser confirmadas, em virtude da dificuldade de se analisar cada componente e sua concentração no meio, em separado, no compósito.

Os valores do coeficiente de absorção de água e do índice de vazios das referidas amostras em função das idades de 28, 120, 240 e de 360 dias, seguiram as mesmas tendências observadas para a massa específicas, sendo que a mesma praticamente não alterou seus valores, estatisticamente, ao longo do tempo.

Tabela 26: Absorção por imersão, massa específica e índice de vazios dos concretos, conforme NBR 9778 (ABNT, 2005).

Descrição	Idade (dias)			
	28	120	240	360
	Absorção por imersão (%)			
Pedreira	$5,42 \pm 0,7$	$7,64 \pm 0,1$	$4,8 \pm 0,2$	$7,0 \pm 0,6$
5% de piritá	$6,54 \pm 0,2$	$7,01 \pm 0,3$	$5,0 \pm 0,3$	$6,7 \pm 0,2$
Referência	$7,15 \pm 0,3$	$7,12 \pm 0,2$	$6,3 \pm 0,4$	$6,7 \pm 0,2$
	Massa Específica (kg/dm^3)			
Pedreira	$2,63 \pm 0,015$	$2,71 \pm 0,01$	$2,62 \pm 0,008$	$2,70 \pm 0,014$
5% de piritá	$2,63 \pm 0,008$	$2,66 \pm 0,01$	$2,59 \pm 0,012$	$2,66 \pm 0,003$
Referência	$2,63 \pm 0,007$	$2,64 \pm 0,01$	$2,62 \pm 0,014$	$2,64 \pm 0,07$
	Índice de Vazios (%)			
Pedreira	$12,47 \pm 1,4$	$17,16 \pm 0,1$	$11,23 \pm 0,3$	$15,86 \pm 1,1$
5% de piritá	$14,68 \pm 0,5$	$15,72 \pm 0,6$	$11,50 \pm 0,7$	$15,12 \pm 0,3$
Referência	$15,82 \pm 0,6$	$15,79 \pm 0,3$	$13,61 \pm 0,6$	$14,37 \pm 0,3$

O aumento nos valores do coeficiente de absorção de água da amostra de concreto com o agregado Pedreira pode estar relacionado à formação de microfissuras na sua pasta, como mostrado pela imagem da micrografia da argamassa no concreto obtida por FEG SEM na Figura 71, e pelas reações álcali-agregado observadas neste material, aos 240 dias, conforme ilustrado pelo gel de RAA nas micrografias da Figura 72 a Figura 75, em detalhes, principalmente, nas interfaces dos agregados reativos, com seu respectivo espectro por EDS. Este tipo de subproduto evolui na presença de umidade, devido ao seu caráter hidrófilo, conforme relatado por Hasparyk (2005).

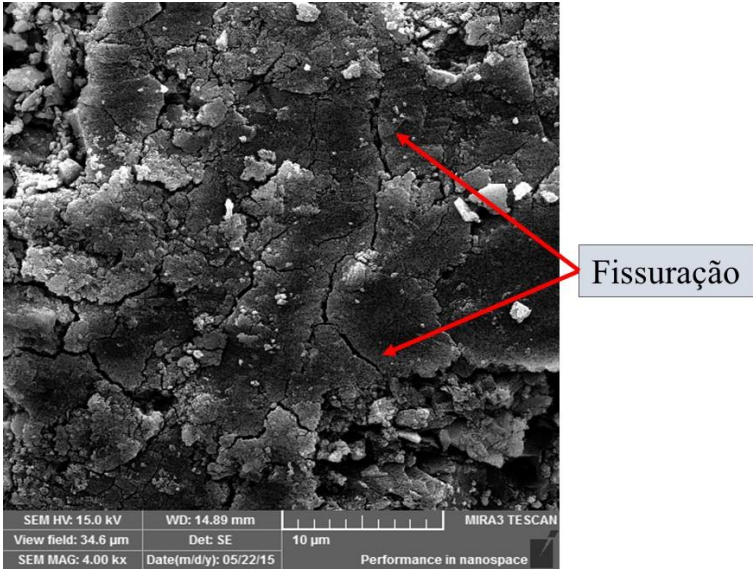


Figura 71: Micrografias do concreto com agregado Pedreira aos 240 dias.

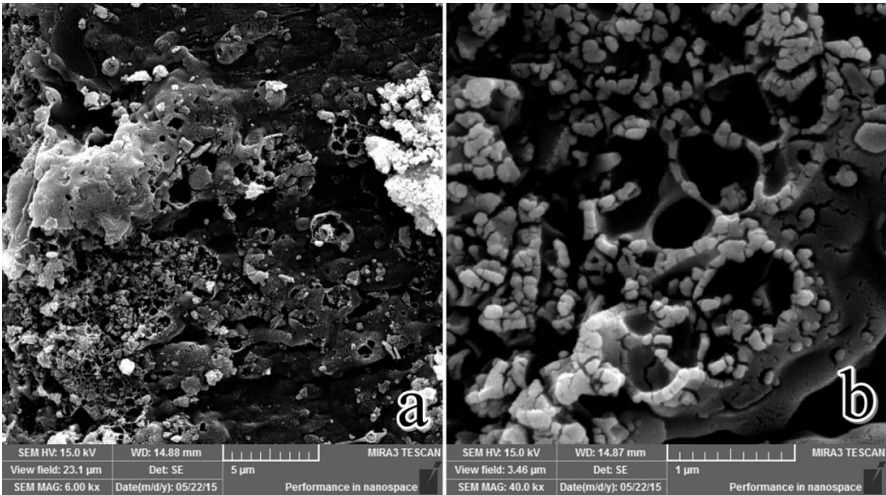


Figura 72: Micrografias do concreto com agregado Pedreira aos 240 dias: (a) vazios sobre a superfície de ruptura; (b) ampliação da região indicando formação de gel de RAA.

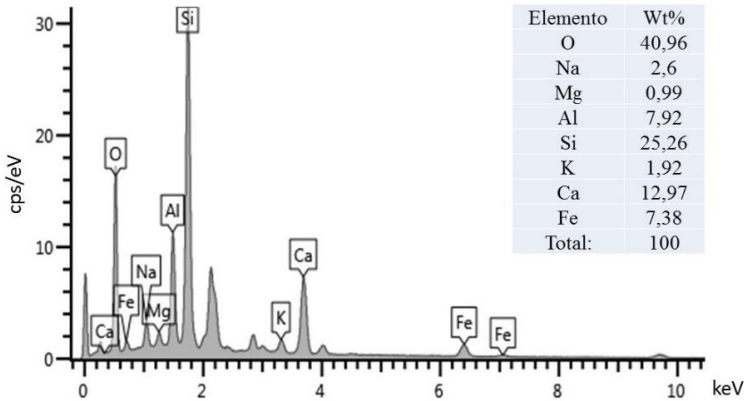


Figura 73: Espectros de EDS da micrografia do concreto com agregado Pedreira aos 240 dias, referente a Figura 72b.

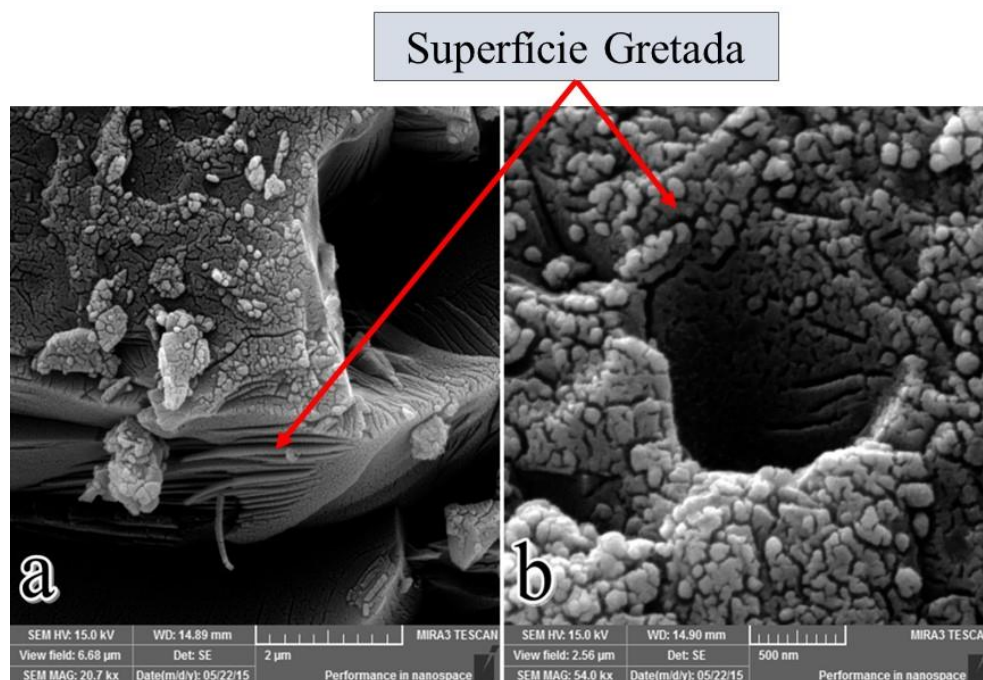


Figura 74: Micrografias do concreto com agregado Pedreira aos 240 dias, indicando (a) superfícies gretadas e (b) preenchimento de contorno de grãos e crescimento de gel.

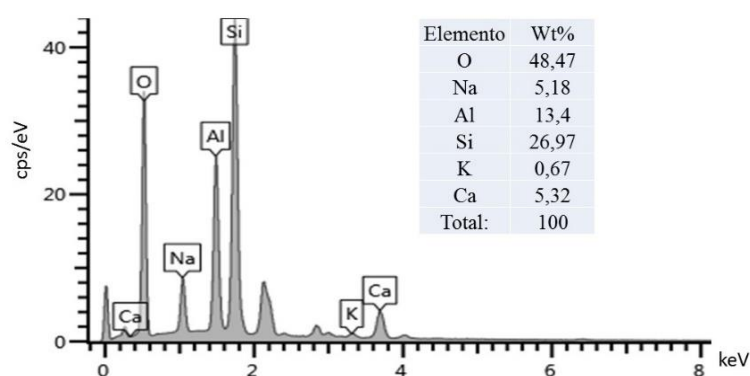


Figura 75: Espectros de EDS da micrografia do concreto com agregado Pedreira aos 240 dias, referente a Figura 74b.

Pelo uso de agregados naturais da região sul do Brasil, com contaminação parcial de pirita de até 3% (detectada neste trabalho por diferentes técnicas analíticas, como pela XRF, pelo coeficiente de variação linear e pela condutividade elétrica obtida durante as etapas de leituras ocasionadas nos ensaios de coluna de lixiviação e do extrator Soxhlet), pode-se perceber diferentes efeitos deletérios nas estruturas trabalhadas, como maiores expansões relativas e microfissuras, sendo as mesmas consequentes de agregados potencialmente reativos quanto a RAA, em conjunto com os produtos do ataque por sulfato, como pode ser visualizado na imagem micrográfica por FEG SEM apresentada na Figura 76, até os 360 dias de ensaio.

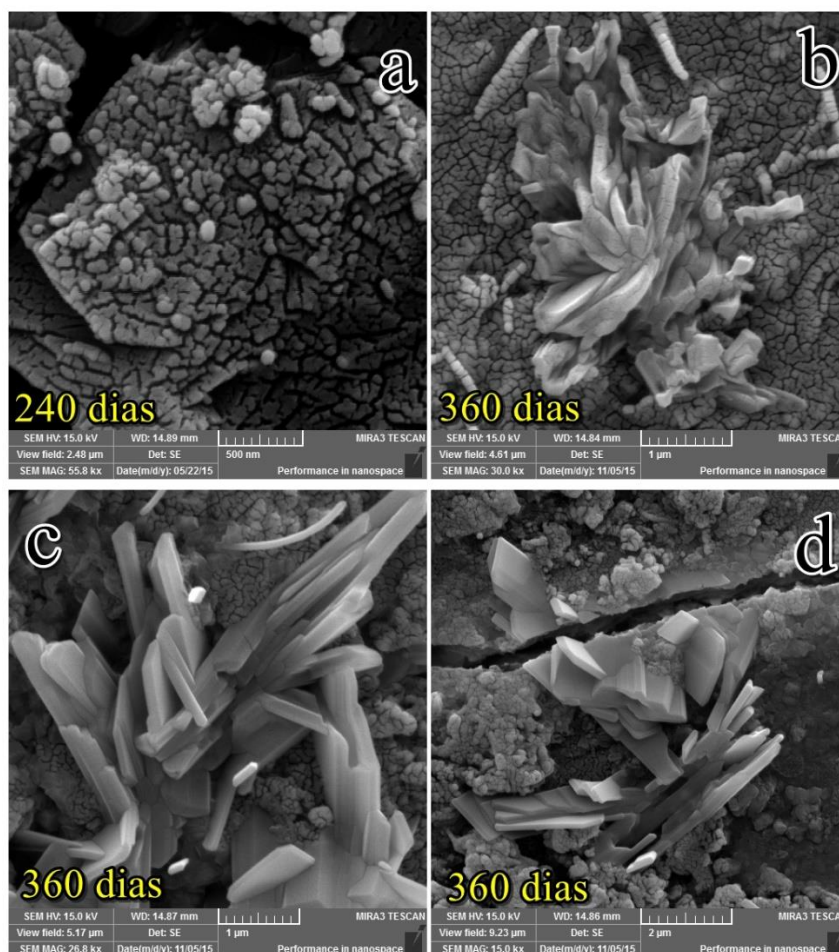


Figura 76: Evolução microestrutural no concreto com agregado Pedreira.

Pelos procedimentos adotados, constatou-se não haver efeito sinérgico em termos de expansão relativa consequentes da RAA e do ataque por sulfatos conjuntos, pelo menos, no intervalo de tempo trabalhado, conforme está preconizado na norma NBR 15577-5 (ABNT, 2008).

O ensaio de capilaridade e cujos resultados foram obtidos pela medida da massa de água absorvida ao longo do tempo, nas idades de 28, 120, 240 e 360 dias, e da área da seção transversal do corpo de prova, mostrou uma maior dispersão de valores para o concreto com o agregado Pedreira, fato que pode estar relacionado ao gel de RAA encontrado.

O concreto com 5%, em massa, de pirita, também tem uma maior dispersão nos valores ao longo do tempo, superior ao da amostra de referência, o que pode ser consequente da formação de sais hidratados resultantes da oxidação da pirita, uma vez que este efeito é mais evidente nas regiões superficiais do concreto onde há disponibilidade de oxigênio e umidade proporcionada pelos ciclos de molhagem e secagem decorrentes do envelhecimento natural. Tais resultados estão apresentados na Figura 77.

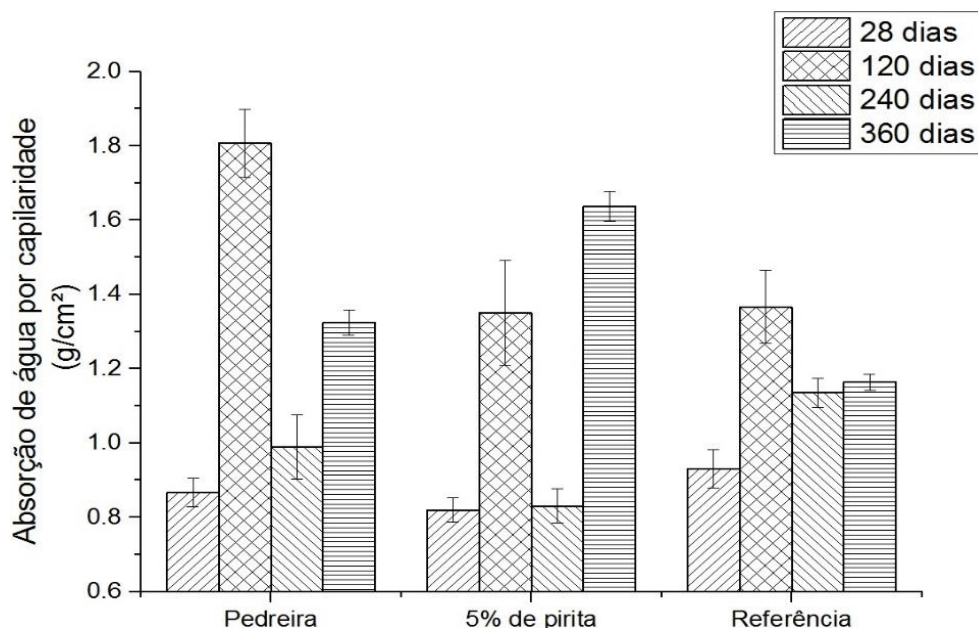


Figura 77: Absorção por capilaridade dos concretos aos 28, 120, 240 e 360 dias: (a) agregado Pedreira; (b) 5% de pirita; (c) referência.

Na microestrutura do concreto, em regiões próximas a superfície do material, há disponibilidade de oxigênio e água, oriundos dos ciclos de molhagem e secagem, podendo assim haver condições para o início do processo de oxidação da pirita. Nestas condições, algumas microfissuras tendem a se propagar nas suas extremidades. Desde que estas microfissuras se conectem, será criado um caminho preferencial para a entrada tanto de oxigênio quanto de água promovendo a fase de propagação do ataque interno por sulfatos. Na região mais superficial dos concretos estudados, o processo de oxidação da pirita ficou evidenciado pelas manchas de ferrugem na superfície do concreto.

As propriedades de absorção por imersão e por capilaridade e índice de vazios apresentaram oscilações nas diferentes idades. Isto pode estar associado à formação de compostos na matriz hidratada, principalmente nas regiões mais superficiais dos corpos de prova, que promoveram a propagação de microfissuras e tamponamento destas por produtos formados pelas reações com o íon sulfato. As microscopias indicaram a formação de cristais de gipsita já aos 240 dias para o concreto com adição de pirita enquanto no concreto da pedreira estes foram evidentes aos 360 dias. Há que se ressaltar, ainda, que os ensaios de absorção por imersão e por capilaridade tem influência significativa nas alterações na superfície do corpo de prova de concreto. Isto pode ser esta uma justificativa para as alterações observadas, uma vez que, conforme verificado na Figura 66, não foi evidenciado o processo de oxidação da pirita no bulk do concreto. Em função destes resultados, sugere-se em trabalhos futuros ampliar a amostragem para estas metodologias buscando-se confirmar a hipótese apontada.

Juntamente com o coeficiente de absorção de água, a permeabilidade é um dos parâmetros mais importantes para a durabilidade de estruturas de concreto, uma vez que estas indicam a suscetibilidade que um determinado fluido tem em passar através da estrutura porosa do concreto e consequentemente a facilidade de agentes agressivos se deslocarem pela estrutura interna do material (MEHTA e MONTEIRO, 2008). Na Tabela 27, está apresentado o resultado do teste do coeficiente de permeabilidade à água dos corpos de prova de concreto nas idades de 28, 120 e 240 dias.

Tabela 27: Coeficiente de permeabilidade à água dos corpos de prova de concreto.

Descrição	Idade (dias)			
	28	120	240	360
Pedreira	$2,75 \times 10^{-10}$	$4,54 \times 10^{-10}$	$3,05 \times 10^{-10}$	$5,41 \times 10^{-10}$
5% de pirita	$4,34 \times 10^{-10}$	$7,19 \times 10^{-10}$	$5,93 \times 10^{-10}$	$1,30 \times 10^{-9}$
Referência	$3,50 \times 10^{-10}$	$7,38 \times 10^{-10}$	$5,93 \times 10^{-10}$	$5,29 \times 10^{-10}$

Seguindo-se a mesma classificação publicada por Gomes (2003), todos os concretos encontraram-se na faixa de concretos com impermeabilidade superior, sendo os valores críticos abaixo de $1,0 \times 10^{-7}$ cm/s. Há que se considerar que, em função da alta impermeabilidade e baixa absorção verificada para os concretos, que todos os traços encontram-se com baixa capacidade de percolação de fluidos.

4.4.1 Considerações sobre a Fase 3 - Envelhecimento natural de corpos de prova de concreto

Durante o monitoramento dos concretos em envelhecimento natural até os 360 dias as propriedades mecânicas foram avaliadas podendo-se inferir que as propriedades mecânicas do concreto não foram substancialmente comprometidas nas primeiras idades. No entanto, os dados obtidos deixaram evidência de que a presença do sulfeto nos agregados altera o comportamento dos concretos. Verificou-se que apesar da resistência à compressão não reduzir, a velocidade de ganho de resistência foi alterada ou seja, diminuída neste intervalo de tempo. Em contrapartida, a resistência à tração nos concretos contendo pirita não se alteraram até a idade avaliada, indicando que esta propriedade foi mais susceptível a presença dos sulfetos quando comparada a resistência à compressão.

Houve aumento no módulo de elasticidade tanto para o concreto com agregado de referência quanto para o concreto com adição de 5%, em massa, de pirita, apesar da velocidade

de ganho ter sido menor no concreto com o sulfeto. Já, para o concreto com o agregado Pedreira não houve diferenças significativas para esta propriedade indicando que outro fator além da presença do sulfeto pode ter influenciado. Comportamento similar foi verificado para o módulo de elasticidade dinâmico, sendo que no caso do concreto com adição de pirita o módulo não se alterou.

As propriedades de absorção por imersão e por capilaridade e o índice de vazios não foram condizentes com o envelhecimento acelerado e à variação do percentual de pirita nas misturas. Isto pode estar associado à formação de compostos na matriz hidratada que promoveram a propagação de microfissuras e o tamponamento destas por produtos formados pelas reações com o íon sulfato. As micrografias por FEG SEM mostraram a formação de cristais de gipsita já aos 240 dias para o concreto com adição de pirita enquanto no concreto com agregado Pedreira estes só foram evidentes aos 360 dias. Apesar de não terem disso identificados cristais de etringita por FEG SEM os resultados de espectroscopia Raman indicaram a presença destes cristais em todas as idades.

4.5 Considerações gerais

O mineral, sob oxidação, mostrou micrografias com diferentes fases cristalinas, sendo as principais detectadas o tiosulfato de ferro, além do óxido e do hidróxido de ferro. Os experimentos realizados, já com as argamassas e os concretos contendo tais minerais na mistura, foram confrontados com os dados da literatura, resultando no auxílio para a obtenção de um mecanismo de reação baseado na oxidação preliminar do sulfeto para sulfato, passando pelo tiosulfato e na liberação dos íons ferro, que, dependendo da porosidade e da umidade da estrutura, fluiu para a superfície do corpo de prova na forma de hidróxido, causando alterações na tonalidade original do concreto.

O íon sulfato, possivelmente pelo seu maior tamanho em relação aos cátions presentes, teve sua maior concentração nas zonas de interface entre o agregado e a pasta, causando reações e sua cristalização local na forma principal de gipsita, porém não descartando a formação da própria etringita em alguns dos corpos de prova trabalhados, conforme pode ser vista na maioria das micrografias apresentadas por FEG SEM e, conjuntamente, pela espectroscopia RAMAN, dando um caráter mais original a esta investigação, já que a técnica predominantemente utilizada é a difratometria de raios X, XRD.

O efeito deletério destes produtos de reação também está publicado, e são consequentes da perda de aderência entre o agregado e a pasta de cimento, do aumento de volume causado pela formação de seus sais e das tensões mecânicas internas, seja por retração, verificada neste trabalho durante os primeiros dias de hidratação das argamassas, seja por expansão, quando os produtos formados no interior dos poros superaram os seus respectivos volumes, causando expansões e a formação de novas microfissuras que culminaram com a redução da resistência mecânica nominal do traço de concreto ou da argamassa inicialmente trabalhado.

Neste contexto, foi observado que os preceitos da norma NBR 13583 (ABNT, 2014) não foram suficientes para identificar a presença de sais de sulfeto interno na argamassa, sendo, então, proposta uma nova metodologia, com solução à base de peróxido de hidrogênio à 10%, em volume, na qual os corpos de prova são mantidos imersos durante os 42 dias de ensaio, como preconizado na norma, intercalando-se com este, a metodologia de molhagem e de secagem dos mesmos durante tal intervalo e na mesma solução aquosa, para a observação de alterações no material.

Durante as primeiras idades de análise, limitadas neste trabalho em 360 dias, não foi possível identificar mudanças significativas nas propriedades dos concretos sendo no entanto possível distinguir a influência da presença de sulfetos nos concretos. As resistências à compressão e módulo de elasticidade estático não foram reduzidas em função da presença da pirita. Apesar disto, a velocidade com que estas propriedades atingiram o potencial verificado no concreto com agregado de referência foi diferenciada, havendo um retardo no ganho em função da presença do sulfeto mineral.

As propriedades de resistência à tração por compressão diametral e módulo de elasticidade dinâmico obtido por propagação de onda de ultrassom foram as propriedades mais afetadas pela presença da pirita, não sendo possível inferir sobre mudanças nestas propriedades independentes da idade de análise. O concreto com agregado de referência já aos 120 dias apresentou aumento nos valores para ambas os parâmetros. Este efeito pôde ser atribuído as mudanças microestruturais na interface pasta agregado devido as reações entre a portlandita e o íon sulfato afetando a estabilidade da zona de transição entre a pasta de cimento e o agregado devido a formação prioritária de gipsita. Há que se considerar ainda o possível efeito ocasionado pela formação de óxidos e hidróxidos de ferro nesta região, que contribuíram para os efeitos observados.

Assim, o período de avaliação, correspondente ao período de dormência no ataque por sulfatos de origem interna devido à presença do sulfeto mineral pirita caracterizou-se pela formação de cristais de gipsita com diferentes configurações e a formação destes de forma diferenciada em função do teor de sulfeto no agregado. A formação de cristais em forma rosácea, a “rosa do concreto” parece ter sido influenciada pelo teor elevado de pirita o que alterou as propriedades como a absorção capilar de água e podem ter sido consequentes dos ciclos de molhagem e secagem ocasionados pela exposição natural do concreto em regiões mais superficiais, enquanto que, nos poros do concreto, o seu formato em placas foi mais evidente.

Apesar de macroscopicamente não haverem indícios de fissuração, nas imagens em FEG SEM as microfissuras estão presentes com frequência e associadas aos cristais de gipsita formados. Também, como visto na revisão bibliográfica, foi possível verificar que as manchas de ferrugem na superfície do concreto foram os primeiros indícios do processo de oxidação, sendo nos concretos com adição de pirita o mais evidente já aos 120 dias.

5 CONCLUSÕES

O entendimento das possíveis reações ocasionadas pelo ataque interno de íons sulfato pôde ser aprimorado nesta pesquisa a partir das reações de um tipo comum de agregado constante na região sul do Brasil com fases químicas à base de pirita, ou sulfeto de ferro.

A oxidação da pirita promoveu a formação sobre a sua superfície de sulfatos de ferro, com característica pulverulenta e estes compostos formados permaneceram presentes na interface pasta agregado quando do desenvolvimento do ataque por sulfatos, conforme se verificou nas argamassas submetidas ao envelhecimento natural. A presença de óxidos de ferro ficou evidenciada macroscopicamente pelas manchas de ferrugem na superfície dos corpos de prova.

Entre o ensaio de caracterização da reatividade da pirita, as análises petrográfica mostraram-se eficientes na identificação da presença de compostos minerais à base de enxofre. Nos ensaios de drenagem ácida os denominados dinâmicos foram mais eficientes do que aqueles denominados estáticos, demonstrando menos variabilidade para as leituras efetuadas. Para caracterizar a reatividade do mineral, o parâmetro condutividade elétrica mostrou-se mais eficaz uma vez que os resultados obtidos, tanto no ensaio de coluna de lixiviação quanto no extrator Soxhlet, demonstraram a diferença entre os teores de sulfeto presente no agregado miúdo. Os ensaios de pH apresentaram limitações na distinção do teor de pirita nas composições não permitindo a diferenciação entre os agregados, uma vez que os resultados obtidos não apresentaram diferenças significativas entre os diferentes teores de sulfeto.

No envelhecimento natural das barras de argamassa já aos 42 dias foi possível verificar o efeito da oxidação da pirita, evidenciado pelas manchas de ferrugem na superfície das barras de argamassa. Microscopicamente, nesta idade evidenciou-se a presença de etringita na microestrutura da argamassa e aos 90 dias este mineral foi alterado para gipsita, sendo este o produto predominante nas amostras. Este efeito foi atribuído à disponibilidade de sulfatos oriundos do processo oxidativo do sulfeto, da possível alteração do pH do meio na estrutura de poros da argamassa e, também, pela indisponibilidade local de fases aluminatos, presentes na composição final da etringita. Nesta idade também foi possível identificar microscopicamente a presença de tiosulfatos e de sulfetos de ferro cristalizados, resultantes do processo de oxidação da pirita, podendo este ter contribuído com a expansão verificada nas argamassas.

Quanto ao comportamento de variação linear das barras de argamassa sob envelhecimento natural, todas as argamassas apresentaram retração independentemente do teor

de sulfeto na composição. Após determinado período as barras tenderam a uma expansão relativa comparada ao valor máximo de retração atingido. Até os 360 dias somente as argamassas com teores superiores à 5%, em massa de pirita, atingiram o comprimento inicial referente à leitura inicial aos 0 dias.

O ensaio acelerado de barras de argamassa conforme a NBR 13583 não foi eficiente na avaliação do ataque interno por sulfatos. Apesar disto, forneceu subsídios para o desenvolvimento de uma metodologia para este fim. A solução de peróxido de hidrogênio, a 10% em volume, mostrou-se eficiente na ativação da oxidação da pirita. A ciclagem não permitiu a expansão das barras de argamassa, uma vez que somente retração foi verificada após o período em estufa. A condição de imersão durante todo o período de análise mostrou-se eficiente, diferenciando pela expansão resultante os diferentes teores de pirita trabalhados.

Os concretos monitorados até 360 dias não apresentaram mudanças significativas em suas propriedades físicas e mecânicas. Apesar disto, foi possível verificar comportamento diferenciado entre os concretos em função do teor de sulfetos. Dentre as propriedades mecânicas analisadas destacou-se a resistência à tração por compressão diametral, que nos concretos contendo sulfetos não apresentou alterações, mantendo-se constante em todas as idades analisadas. Comportamento similar foi observado no módulo de elasticidade dinâmico obtido por meio de análises com ultrassom. Este comportamento foi atribuído a uma ação sinérgica entre as reações de hidratação da pasta, o tamponamento de poros pela formação de etringita e gipsita e a oxidação da pirita, provocando microfissuração na pasta, com ênfase a região de interface pasta/agregado. Não foram evidenciados nas micrografias os sulfetos e hidróxidos/ óxidos de ferro, os quais devem ter sido lixiviados para a superfície dos corpos de prova, conforme foi evidenciado pelas diferentes tonalidades superficiais nos corpos de prova de concreto.

Aos 240 dias já foi possível identificar quantidade significativa de gipsita na estrutura porosa do concreto, confirmado por meio de análises em FEG SEM. Este mineral foi identificado com morfologias diversas como placas, configuração típica, como lâminas e lâminas dispostas de forma rosácea, dependendo do local de análise. Na região de interface pasta e agregado e em poros prevaleceram os cristais na forma de placas enquanto na região de superfície de ruptura as lâminas e as rosáceas. Esta diferença deve-se provavelmente à disponibilidade de sulfatos e de hidróxido de cálcio, sendo a região de interface rica em portlandita comparativamente a pasta de cimento onde há a predominância de C-S-H.

5.1 Sugestões para trabalhos futuros

Baseado nos resultados obtidos com este programa experimental e com as limitações deste sugere-se como trabalhos futuros:

- ✓ avaliar as metodologias de caracterização de drenagem ácida com diferentes agregados e diferentes finuras a fim de definir parâmetros de aceitação;
- ✓ refinar as metodologias de ensaio acelerado em barras de argamassa buscando-se avaliar o ataque por sulfatos de origem interna bem como definir limites de expansão para o material;
- ✓ estudar o comportamento de concretos durante todo o período de dormência até o momento de início do período de propagação e consequente fissuração;
- ✓ avaliar o efeito de temperatura e umidade relativa do ambiente em que o concreto está exposto ao envelhecimento;
- ✓ avaliar materiais alternativos na dosagem de concretos e argamassas a fim de reduzir o efeito da oxidação da pirita e inibir o processo de degradação de ataque interno por sulfatos;
- ✓ desenvolver procedimentos de reparo para estruturas de concreto que apresentem o ataque interno por sulfatos devido à presença de sulfetos.

REFERÊNCIAS

- AGUADO, A.; AGULLÓ, L.; CÁNOVAS, M. F.; SALLA, J. M. Diagnóstico de Daños y Reparación de Obras Hidráulicas de Hormigón. Colegio de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos. Madrid, 1996.
- AGUIAR, J. E.; BAPTISTA, M. B. Estudo das patologias nas estruturas de concreto das galerias de águas pluviais. XVIII Simpósio brasileiro de recursos hídricos. São Paulo, 2007.
- ALMEIDA, C. M. V. B. Estudo eletroquímico das interações entre sulfetos de ferro. Tese (Doutorado). Instituto de Química. Universidade de São Paulo. São Paulo, 1999.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS STANDARDS. ASTM E632. Standard Practice for Developing Accelerated Tests to Aid Prediction of the Service Life of Building Components and Materials. 1995.
- _____. ASTM C 597. Standard Test Method for Pulse Velocity Through Concrete. 2009.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Agregado miúdo - Determinação da absorção de água. NBR NM 30. Rio de Janeiro, 2001.
- _____. Agregados - Determinação da massa unitária e do volume de vazios. NBR NM 45. Rio de Janeiro, 2006.
- _____. Agregados - Determinação do material fino que passa através da peneira 75 µm, por lavagem. NBR NM 46. Rio de Janeiro, 2003.
- _____. Agregado miúdo - Determinação da massa específica e massa específica aparente. NBR NM 52. Rio de Janeiro, 2009.
- _____. Agregado graúdo - Determinação da massa específica, massa específica aparente e absorção de água. NBR NM 53. Rio de Janeiro, 2009.
- _____. Agregados - Determinação da composição granulométrica. NBR NM 248. Rio de Janeiro, 2003.
- _____. Concreto - Ensaio de compressão de corpos-de-prova cilíndricos. NBR 5739. Rio de Janeiro, 2007.
- _____. Agregados para concreto - Especificação. NBR 7211. Rio de Janeiro, 2009.
- _____. Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão. NBR 7215. Rio de Janeiro, 1997.
- _____. Concreto e argamassa — Determinação da resistência à tração por compressão diametral de corpos de prova cilíndricos. NBR 7222. Rio de Janeiro, 2011.
- _____. Agregados — Análise petrográfica de agregado para concreto. Parte 2: Agregado graúdo. NBR 7389 - 2. Rio de Janeiro, 2009.

- _____. Agregado graúdo - Determinação do índice de forma pelo método do paquímetro - Método de ensaio. NBR 7809. Rio de Janeiro, 2006.
- _____. Concreto - Determinação do módulo estático de elasticidade à compressão. NBR 8522. Rio de Janeiro, 2008.
- _____. Concreto endurecido - Determinação da velocidade de propagação de onda ultrassônica - Método de ensaio. NBR 8802. Rio de Janeiro, 1994.
- _____. Tubulação de fibrocimento – Determinação do teor de sulfatos em solo e água de contato - Método de ensaio. NBR 9337. Rio de Janeiro, 1986.
- _____. Argamassa e concreto endurecidos - Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica. NBR 9778. Rio de Janeiro, 2005.
- _____. Argamassa e concreto endurecidos — Determinação da absorção de água por capilaridade. NBR 9779. Rio de Janeiro, 2012.
- _____. Concreto fresco — Determinação da massa específica, do rendimento e do teor de ar pelo método gravimétrica. NBR 9833. Rio de Janeiro, 2009.
- _____. Agregados para concreto - Determinação de sais, cloretos e sulfatos solúveis. NBR 9917. Rio de Janeiro, 2009.
- _____. Concreto endurecido - Determinação do coeficiente de permeabilidade à água - Método de ensaio. NBR 10786. Rio de Janeiro, 1989.
- _____. Cimento Portland – Determinação da variação dimensional de barras de argamassa de cimento Portland expostas à solução de sulfato de sódio. NBR 13583. Rio de Janeiro, 2014.
- _____. Agregados - Reatividade álcali-agregado. Parte 5: Determinação da mitigação da expansão em barras de argamassa pelo método acelerado. NBR 15577-5. Rio de Janeiro, 2008.
- ARAUJO, G. S. La reacción sulfática de origen interno en presas de hormigón. Propuesta metodológica de análisis. Tesis Doctoral. Universitat Politècnica de Catalunya. Departament d'Enginyeria de la Construcció. Barcelona, 2008.
- AYORA, C.; CHINCHÓN, S.; AGUADO, A.; GUIRADO, F. Weathering of iron sulfides and concrete alteration: thermodynamic model and observation in dams from central Pyrenees, Spain. *Cement and Concrete Research*, vol. 28, nº. 9, pp. 1223–1235, 1998.
- BELZILE, N.; CHEN, Y. W.; CAI, M. F.; LI, Y. A review on pyrrhotite oxidation. *Journal of Geochemical Exploration*. vol.84, pp 65–76, 2004.
- BLOWES, D. W.; PTACEK, C. J.; JAMBOR, J. L.; WEISNER, C. G. The Geochemistry of Acid Mine Drainage. *Treatise on Geochemistry*. vol. 9, pp. 149-204, 2003.
- BONAKDAR, A.; MOBASHER, B. Multi-parameter study of external sulfate attack. *Construction and Building Materials*. vol. 24, pp. 61 – 70, 2010.

- BOSCH, F. P. Estudio del diagnóstico y del tratamiento de presas de hormigón con expansiones. Projecte o tesina d'especialitat. Escola Tècnica superior d'Enginyers de Camins, Canals i Ports de Barcelona. Universitat Politècnica de Catalunya. Barcelona, 2009.
- BRAGANÇA, M. D. G. P.; PORTELLA, K. F.; BONATO, M. M.; ESCOBEDO, M. L.; MARINO, C. E. B.; GOBI, R. M. Estudo de Manifestação Patológica por Sulfato em Argamassa Preparada com Agregado Artificial Reativo. 55º Congresso Brasileiro do Concreto. Gramado, 2013.
- BRAGANÇA, M. D. G. P. Avaliação e monitoramento dos mecanismos de deterioração do concreto exposto aos íons cloreto e sulfato e o efeito da adição de Nano-Fe₃O₄ por espectroscopia de impedância eletroquímica. Tese (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2014.
- BRITISH STANDARDS INSTITUTION. BS 1881: Part 203. Recommendations for measurement of velocity of ultrasonic pulse in concrete. London, 1986.
- BRUNETAUD, X.; KHELIFA, M. R.; AL-MUKHTAR, M. Size effect of concrete samples on the kinetics of external sulfate attack. Cement and Concrete Composites. vol. 34, pp. 370–376, 2012.
- CALDEIRA, C. L. Investigation of pyrite oxidation in alkaline solutions by thermodynamic modeling and analyses by X-ray diffraction, infrared and Raman spectroscopy. Tese (Doutorado). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2005.
- CASANOVA, I.; AGULLÓ, L.; AGUADO, A. Aggregate expansivity due to sulfide oxidation – I. Reactions system and rate model. Cement and Concrete Research. vol. 26, nº. 7, pp. 993-998, 1996.
- CEUKELAIRE, L. Concrete surface deterioration due to the expansion by the formation of jarosite. Cement and Concrete Research. vol. 21, pp. 563-574, 1991.
- CHANG, Z. T.; SONG, X. J.; MUNNA, R.; MAROSSZEKY, M. Using limestone aggregates and different cements for enhancing resistance of concrete to sulphuric acid attack. Cement and Concrete Research. vol. 35, pp. 1486 – 1494, 2005.
- CHINCHÓN, J. S.; LOPEZ-SOLER, A.; QUEROL, X. Determination of Pyrrhotite (Fe_{1-x}S) occurring in aggregates by x ray fluorescence. Cement and Concrete Research, vol. 20, nº. 3, pp. 394-397, 1990.
- CHINCHÓN, J. S.; AYORA, C.; AGUADO, A.; GUIRADO, F. J. S. Influence of weathering of iron sulfides contained in aggregates on concrete durability. Cement and Concrete Research, vol. 25, nº. 6, pp. 1264-1272, 1995.
- CHINCHÓN-PAYÁ, S.; AGUADO, A. S.; CHINCHÓN, A. comparative investigation of the degradation of pyrite and pyrrhotite under simulated laboratory conditions. Engineering Geology. vol. 127, pp. 75-80, 2012.

- CNISM. Mineral Raman DataBase. Laboratory of Photoinduced Effect vibrational and X-Ray spectroscopies. Disponível em: <http://www.fis.unipr.it/phevix/ramandb.html>.
- Consejo Minero do Chile. Guía Metodológica sobre Drenaje Ácido en la Industria Minera. Acuerdo marco producción limpia sector gran minería buenas practices y gestion ambiental. Chile, 2002.
- ÇULLU, M.; ARSLAN, M. The effects of chemical attacks on physical and mechanical properties of concrete produced under cold weather conditions. *Construction and Building Materials*. vol. 57, pp. 53-60, 2014.
- CZEREWKO, M. A.; CRIPPS, J. C.; DUFFELL, C. G.; REID, J. M. The distribution and evaluation of sulfur species in geological materials and manmade fills. *Cement and Concrete Composites*. vol. 25, pp. 1025-1034, 2003.
- DE BELIE, N.; MONTENYA, J.; BEELDENS, A.; VINCKE, E.; VAN GEMERT, D.; VERSTRAETE, W. Experimental research and prediction of the effect of chemical and biogenic sulfuric acid on different types of commercially produced concrete sewer pipes. *Cement and Concrete Research*. vol, 34, pp. 2223–2236, 2004.
- DIÓGENES, H. J. F.; COSSOLINO, L. C.; PEREIRA, A. H. A.; EL DEBS, M. K.; EL DEBS, A. L. H. C. Determinação do módulo de elasticidade do concreto a partir da resposta acústica. *Revista IBRACON de Materiais e Estruturas*. vol. 4, n. 5, pp. 792-813, 2011.
- DUARTE, M. G. Ensaios laboratoriais para avaliação de drenagem ácida na barragem da UHE Irapé. Dissertação (Mestrado Profissional). Núcleo de Geotecnia da Escola de Minas. Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto, 2011.
- DUCHESNE, J.; FOURNIER, B. Deterioration of Concrete by the Oxidation of Sulphide Minerals in the Aggregate. *Journal of Civil Engineering and Architecture*. vol. 7, nº. 8, pp. 922-931, 2013.
- FAQUINELI, C. R. Estudo da reatividade de agregados contendo sulfetos em concretos e argamassas. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Estruturas. Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2010.
- FARFAN, J. R. J. Z.; BARBOSA FILHO, O.; SOUZA, V. P. Avaliação do potencial de drenagem ácida de rejeitos da indústria mineral. CETEM/ MCT. Série tecnologia mineral. vol. 29, p. 58, 2004.
- FONSECA, D. S., BACIC, I. R., “Enxofre”, In: Sumário Mineral 2014. pp. , 577-590, 2014. Disponível em: https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=4005, acessado em maio de 2015.
- FORADADA, J. S. Envejecimiento de presas por reacciones expansivas en hormigón. Minor thesis. Universitat Politècnica de Catalunya. Barcelona, 2005.
- FRANCISCO JR., W. E.; BELIVAQUA, D.; GARCIA JR., O. G. Estudo da dissolução oxidativa microbiológica de uma complexa amostra mineral contendo pirita (FeS₂),

- pirrotita (Fe_{1-x}S) e molibdenita (MoS_2). *Química Nova*. vol. 30, n. 5, pp. 1095-1099, 2007.
- FREITAS, C.; GALVÃO, J. C. A.; PORTELLA, K. F.; JOUKOSKI, A.; GOMES FILHO, C. V. FERREIRA, E. S. Desempenho físico-químico e mecânico de concreto de cimento Portland com borracha de estireno-Butadieno reciclado de pneus. *Química Nova*. vol. 32, n. 4, pp. 913-918, 2009.
- GAO, J.; YU, Z.; SONG, L.; WANG, T.; WEI, S. Durability of concrete exposed to sulfate attack under flexural loading and drying–wetting cycles. *Construction and Building Materials*. vol. 39, pp. 33-38, 2013.
- GOMES, A. M.; COSTA, J. O.; ALBERTINI, H.; AGUIAR, J. E. Permeability of Concrete: A Study Intended for the "in situ" Valuation Using Portable Instruments and Traditional Techniques. *International Symposium Non-Destructive Testing in Civil Engineering*. Berlim – Rússia, 2003.
- GOMIDES, M. J.; HASPARYK, N. P.; ANDRADE, M. A. S.; BITTENCOURT, R. M. Investigação de agregados contendo sulfetos para utilização em estruturas de concreto. XXVI Seminários nacional de grandes barragens. Goiânia, 2005.
- GOMIDES, M. J. Investigação de agregados contendo sulfetos e seus efeitos sobre a durabilidade do concreto. Tese (doutorado). Programa de pós-graduação em engenharia civil. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2009.
- GUIMARÃES, L. Estudo da especiação química do Fe^{3+} e Fe^{2+} em meio aquoso a partir de cálculo DFT: implicações para o mecanismo de oxidação da pirita. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós Graduação em Química. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2008.
- GUEVARA, L. R. Z. Predição do potencial de drenagem ácida de minas utilizando o método cinético da coluna de lixiviação. Dissertação (mestrado). Programa de pós Graduação em Engenharia Metalúrgica. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2007.
- HACHEM, R. E.; ROZIÈRE, E.; GRONDIM, F.; LOUKILI, A. New procedure to investigate external sulphate attack on cementitious material. *Cement and Concrete Composites*. vol. 34, pp. 357 – 364, 2012.
- HAGERMAN, T. Chemical Reactions Involving Aggregate: Discussion. pp 783 – 784. In: *Chemistry of Cement: Proceedings of the Fourth International Symposium*. Vol. II. Washington, 1960.
- HASPARYK, N. P.; MUNIZ, F. C.; ARMELIN, J. L.; NASCIMENTO, J. F. F.; SANTOS, M. C.; BITTENCOURT, R. M.; ANDRADE, W. P.; CARASEK, H.; CASCUDO, O.; MINICUCCI, L. A. Contribuição ao estudo da influência de sulfetos presentes no agregado nas propriedades e durabilidade do concreto. 44º Congresso Brasileiro do Concreto. Belo Horizonte, 2002.
- HASPARYK, N. P.; NASCIMENTO, J. F. F.; ANDRADE, M. A. S.; BITTENCOURT, R. M.; ANDRADE, W. P. Estudos de laboratório com concretos contendo agregados obtidos a

partir de rocha com sulfetos. 15ª. Reunión Técnica de la AATH - Seminario sobre Hormigones Especiales. Santa Fé – Argentina, 2003.

HASPARYK, N. P.; GOMIDES, M. J.; ANDRADE, M. A. S.; SILVA, H. H. A. B.; CARASEK, H. Estudo em laboratório de concretos contendo agregados com sulfetos. 47º Congresso Brasileiro do Concreto. Recife, 2005.

HASPARYK, N. P.; LOPES, A. N. M.; ANDRADE, M. A. S.; SANTOS, S. B. Cap. 22. Deformação por retração e fluência. pp. 655 – 685. In: G. C. Isaia. (Org.). Concreto: Ensino, pesquisa e realizações. 1 ed. vol. 1. São Paulo: Instituto Brasileira do Concreto – IBRACON, 2005.

HASPARYK, N. P. Investigação de concretos afetados pela reação álcali-agregado e caracterização avançada do gel exsudado. Tese (doutorado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Porto Alegre, 2005.

HELENE, P.; ANDRADE, T. W. C. O. Concreto de cimento Portland. pp. 905-944. In: G. C. Isaia. (Org.). Materiais de Construção Civil e Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais. 1 ed. vol. 2. São Paulo: Instituto Brasileiro do Concreto – IBRACON, 2007.

HELENE, P. R. L.; MATOS, O.C. Avaliação experimental da corrosão de armaduras em concreto utilizando a técnica de medidas dos potenciais de eletrodo. São Paulo: EPUSP, 1992. São Paulo.

HIME, W. G.; MATHER, B. Sulfate attack – or is it?. Cement and Concrete Research. vol. 29, pp. 789-791, 1999.

HORNBERGER, R. J.; BRADY, K. B. C. Kinetic (leaching) tests for the prediction of mine drainage quality. Pennsylvania Department of Environmental Protection, 1998.

IDIART, A. E.; LÓPEZ, C. M.; CAROL, I. Chemo-mechanical analysis of concrete cracking and degradation due to external sulfate attack: A meso-scale model. Cement and Concrete Composites. vol. 33, pp. 411-423, 2011.

INMET. Disponível em: http://www.inmet.gov.br/sim/gera_graficos.php, acessada em Outubro de 2015.

ITAMBÉ. Relatório de ensaio – CPII-F-32. Disponível em: <http://www.cimentoitambe.com.br/relatorios-de-ensaio/?pro=368&chave=2014-7>. Acessado em: 30 de setembro de 2014.

KIFURRI, M. V. A recuperação da barragem do Rio Descoberto. RECUPERAR. Maio / Junho, 2003. Disponível em: <http://www.rogetec.com.br/artigos/barragemriodescoberto.pdf>.

KLEIN, C; DUTROW, B. Manual de ciência dos minerais. 23ª ed. Bookman: Porto Alegre, 2012.

LEE, H.; CODY, R. D.; CODY, A. M.; SPRY, P. G. The formation and role of ettringite in Iowa highway concrete deterioration. Cement and Concrete Research. vol. 35, pp. 332-343, 2005.

- LIMA, A. L. C. Influência da presença de sulfetos na implantação da UHE Irapé – Vale do Jequitinhonha – Minas Gerais. Dissertação (Mestrado Profissional). Núcleo de Geotecnia da Escola de Minas. Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto, 2009.
- LUGG, A.; PROBERT, D. “Mundic” – type problems: a building material catastrophe. *Construction and Building Material*. vol. 10, nº. 6, pp. 467-474, 1996.
- MA, Y.; LIN, C. Microbial Oxidation of Fe^{2+} and Pyrite Exposed to Flux of Micromolar H_2O_2 in Acidic Media. *Scientific Reports*. vol. 3, pp. 1-10, 2013.
- MARCIANO, Z. A. N. Desenvolvimento de um Método Acelerado para Avaliação da Resistência de Argamassas de Cimento Portland Expostas à Solução de Sulfato de Sódio. 1993. Dissertação (Mestrado). Universidade de São Paulo. São Paulo, 1993.
- MATOS, O. C.; HELENE, P. R. L. Avaliação Experimental da Corrosão de Armaduras em Concreto Utilizando a Técnica de Medida dos Potenciais de Eletrodo. *Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP*. 1992.
- MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. Concreto: estrutura, propriedades e materiais. 1ª Edição. São Paulo: IBRACON, 2008. 674 p.
- MEND. Prediction manual for drainage chemistry from sulphide geologic material. Prepared by PRICE, W. A. MEND Report 1.20.1. Canadá, 2009.
- MILLER, S.; ROBERTSON, A.; DONAHUE, T. Advances in Acid Drainage Prediction using the Net Acid Generation (NAG) Test. 4th International Conference of Acid Rock Drainage. Vancouver, 1997.
- MOURA, A. C. Análisis numérico de presas de hormigón bajo acciones expansivas. Tesis doctoral. Universitat Politècnica de Catalunya. Departament d'Enginyeria de la Construcció. Barcelona, 2012.
- NEVILLE, A. M. Propriedades do concreto. Trad. Salvador E. Giammusso. 2. ed. São Paulo: PINI, 1997, p. 827.
- OLIVEIRA, I. Reacción sulfáticas interna en presas de hormigón: cinética Del comportamiento. Tesis Doctoral. Universitat Politècnica de Catalunya. Departament d'Enginyeria de la Construcció. Barcelona, 2011.
- OLIVEIRA, I. C. Análise de dados para a elaboração de diretrizes visando à detecção de sulfetos e sulfatos na composição de CCR. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Construção Civil. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2013.
- OLIVEIRA, I.; CAVALARO, S. H. P.; AGUADO, A. Evolution of pyrrhotite oxidation in aggregates for concrete. *Materiales de Construcción* (Madrid, Spain). v. 64, n. 316, pp. 1-9, 2014.
- PADILLA, G. D. G.; BIELEFELDT, A.; OVTCHINNIKOV, S.; HERNANDEZ, M.; SILVERSTEIN, J. Biogenic sulfuric acid attack on different types of commercially produced concrete sewer pipes. *Cement and Concrete Research*. vol. 40, pp. 293–301, 2010.

- PETERSON, M. Produção de sulfato ferroso a partir da pirita: desenvolvimento sustentável. Tese (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2008.
- PIMENTA, M. A.; SILVA, C. M.; ANDRADE, M. A. S.; CAMPOS, C. O. Concreto para barragens e usinas hidrelétricas – Projetando e construindo para a durabilidade e a segurança. XXVII Seminário Nacional de Grandes Barragens. Belém, 2007.
- RIMSTIDT, D.; VAUGHAN, D. J. Pyrite oxidation: A state-of-the-art assessment of the reaction mechanism Pyrite oxidation: A state-of-the-art assessment of the reaction mechanism. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. vol. 67, n. 5. pp. 873–880, 2003.
- RODRIGUES, A.; DUCHESNE, J.; FOURNIER, B.; DURANT, B.; RIVARD, P.; SHEHATA, M. Mineralogical and chemical assessment of concrete damaged by the oxidation of sulfide-bearing aggregates: Importance of thaumasite formation on reaction mechanisms. *Cement and Concrete Research*. vol. 42, pp. 1336-1347, 2012.
- RODRIGUES, A.; DUCHESNE, J.; FOURNIER, B. A new accelerated mortar bar test to assess the potential deleterious effect of sulfide-bearing aggregate in concrete. *Cement and Concrete Research*. vol. 73, pp. 96-110, 2015.
- ROISENBERG, C.; FORMOSO, M. L. L.; DANI, N.; LOUBET, M.; POZOCCO, E. Caracterização e evolução geoquímica das águas subterrâneas da mina de Candiota (RS), Brasil. *Revista Brasileira de Geociências*. vol. 38, nº.4, 2008.
- SANTHANAM, M.; COHEN, M. D.; OLEK, J. Sulfate attack research – whither now?. *Cement and Concrete Research*. vol. 31, pp. 845 – 851, 2001.
- SANTHANAM, M.; COHEN, M. D.; OLEK, J. Mechanism of sulfate attack: a fresh look Part 2. Proposed mechanisms. *Cement and Concrete Research*. vol. 33, pp. 341 – 346, 2002.
- SKALNY, J. PIERCE, J. Sulfate attack issues, in: Skalny, J. Marchand, J. *Materials science of concrete – Sulfate attack mechanisms*. American Ceramic Science of Concrete. Westerville, OH. pp. 49 – 64. 1999.
- SKALNY, J; MARCHAND, J; ODLER, I. Sulfate attack on concrete. New York. Spon spress. 2002.
- SOBEK, A. A.; SHULLER, W. A.; FREEMAN, J. R.; SMITH, R. M. Field and laboratory methods applicable to overburden and minesoils. West Virginia University. 203 p. Virginia - EUA, 1978.
- SOBRAL, H. S. Durabilidade dos concretos. Associação brasileira de cimento Portland. São Paulo. 1990.
- SOUZA, F. A. Estudo da alteração de brita frente à drenagem ácida de rocha. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Ouro Preto. Escola de Minas. Núcleo de Geotecnia da Escola de Minas – NUGEO. Ouro Preto, 2013.
- SUMMERS, L.; BONELLI, J. Guía ambiental para el manejo de drenaje acido de minas. Ministerio de Energía y Minas. Dirección General de Asuntos Ambientales. República del Perú, 1997.

- TAYLOR, B. E.; WHEELER, M. Stable isotope geochemistry of acid mine drainage: Experimental oxidation of pyrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. vol. 48, n. 12, pp. 2669–2678, 1984.
- TAYLOR, H. F. W.; GOLLOP, R. S. Some Chemical and microstructural aspects of concrete durability. pp. 177 – 184. In: SCHIVENER, K. L.; YOUNG, J. F. Mechanisms of chemical degradation of cement-based systems. Ed. E & FN Spon. 1997.
- THAULOW, N.; JOHANSEN, V.; JAKOBSEN, U. H. What causes delayed ettringite formation?. pp. 219 – 226. In: SCHIVENER, K. L.; YOUNG, J. F. Mechanisms of chemical degradation of cement-based systems. Ed. E & FN Spon. 1997.
- TROXELL, G. E.; RAPHAEL, J. E.; DAVIS, R.W. Long-time creep and shrinkage tests of plain and reinforced concrete. *Proc. ASTM* 58, pp. 1101-1120. 1958.
- VIEIRA JUNIOR, L. P.; CONTIJO, M. C. Deterioração, proteção e reabilitação de barragens de concreto. *Revista concreto e construções*. 66. pp. 77 – 85. 2011.
- VIGÂNICO, E. M. Produção de sulfato ferroso a partir de rejeitos de carvão. Escola de Engenharia. Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2009.
- WAKIZAKA, K.; ICHIKAWA, Y.; NAKAMURA, S.; ANAN, S. Deterioration of concrete due to specific minerals. Theme 4: Paper number 414. 1994.
- WEBER, P. A.; HUGLES, J. B.; CONNER, L. B.; LINDSAY, P. SMART, R. C. Short-term acid rock drainage characteristics determined by paste pH and kinetic NAG testing: cypress prospect, new zealand. 7th International Conference on Acid Rock Drainage (ICARD), St. Louis MO. R.I , 2006. Barnhisel (ed.) Published by the American Society of Mining and Reclamation (ASMR), 3134 Montavesta Road, Lexington, 2006.
- WERITZ, F.; TAFTE, A.; SCHAURICH, D.; WILSCH, G. Detailed depth profiles of sulfate ingress into concrete measured with laser induced breakdown spectroscopy. *Constructon and Building Materials*. vol. 23, pp. 275 – 283, 2009.
- YUAN, H.; DANGLA, P.; CHATELLIER, P.; CHAUSSADENT, T. Degradation modelling of concrete submitted to sulfuric acid attack. *Cement and Concrete Research*. vol. 53, pp. 267–277, 2013.
- ZARZAR, J. F. C.; SANTIAGO, J. W. C. M.; FERREIRA, S. R. N.; OLIVEIRA, R. A. Patologia de fundações de edificios causados por ações ambientes. VI Congresso internacional sobre patologias e recuperação de estruturas. Cimpar 2010. Argentina. 2010.
- ZHOU, J.; LIU, C.; SHU, Z.; YU, D.; ZHANG, Q.; LI, T.; XUE, Q. Preparation of specific gypsum with advanced hardness and bending strength by a novel In-situ Loading-Hydration Process. *Cement and Concrete Research*. vol. 67, pp. 179-183, 2015.